

РУКОВОДСТВО

ПО МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ
ТЕХНОХИМИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ
И УЧЕТУ ПРОИЗВОДСТВА
В МАСЛОЖИРОВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

182

1

КНИГА ВТОРАЯ



В первом томе приведены краткие сведения по химии липидов и нелипидных компонентов масличных семян, изложены общие приемы отбора и подготовки проб к анализу, общие приемы исследования липидных и нелипидных компонентов масличных семян и продуктов их переработки с помощью физических и физико-химических методов (хроматография, противоточное распределение, спектроскопия и масс-спектроскопия, ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс, рефрактометрия, рентгенография, полярография, электрофорез, ионофорез и др.), а также общие приемы анализа жиров и сопутствующих им веществ, в том числе: идентификация отдельных видов жиров, определение сопутствующих жирам веществ, определение физических и химических показателей жиров и масел, определение их структурных элементов, определение глицеридного состава жиров и масел, определение стойкости жиров к окислению, определение антиоксидантов в жирах и др.

Руководство предназначено для инженерно-технических работников масложировых предприятий, центральных лабораторий, научных работников отраслевых научно-исследовательских институтов и учебных институтов.

Редакционная коллегия

Канд. техн. наук *Г. В. Зарембо*, канд. физ.-мат. наук *А. Н. Миронова*, ст. научный сотрудник *Н. И. Погонкина*, доктор техн. наук *В. П. Ржехин*, доктор техн. наук *А. Г. Сергеев*, канд. хим. наук *А. Е. Соколова*

Утверждено приказом № 85 от 14 ноября 1963 г. Государственного комитета по пищевой промышленности при Госплане СССР в качестве обязательного руководства для предприятий масло-жировой промышленности.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ОБЩИЕ ПРИЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИПИДОВ
И НЕЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МАСЛИЧНЫХ
СЕМЯН С ПОМОЩЬЮ ФИЗИЧЕСКИХ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

IX. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Одним из важных свойств любого вещества является его способность изменять первоначальное направление проходящего через него светового потока. Способность преломлять свет обусловлена изменением скорости распространения света при переходе из одной среды в другую. Каждая преломляющая свет среда характеризуется абсолютным показателем преломления n , который определяется как отношение скорости распространения света в вакууме к скорости его распространения в среде.

В общем виде закон преломления света на границе двух сред может быть представлен отношением:

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = n_{21} = \frac{n_2}{n_1},$$

где i_1 — угол падения луча;

i_2 — угол преломления луча при переходе из первой среды во вторую.

Постоянная для данной пары веществ величина n_{21} называется относительным показателем преломления второго вещества по отношению к первому и равна отношению их абсолютных показателей преломления n_2 и n_1 .

В практической работе измеряют показатели преломления жидких и твердых тел по отношению к воздуху лабораторного помещения. Абсолютный показатель преломления вещества равен измеренному по отношению к воздуху и умноженному на абсолютный показатель преломления воздуха, который при нормальном атмосферном давлении и температуре 20°C равен 1,00027. Показатель преломления вещества определяется главным образом его природой, но вместе с этим зависит и от внешних условий (температуры, давления) и агрегатного состояния. Изменение внешних условий приводит к изменению плотности вещества, а следовательно, и показателя преломления. Обычно при увеличении плотности вещества показатель преломления увеличивается.

Температурный коэффициент показателя преломления жидкостей — изменение показателя преломления при изменении температуры на 1° — пропорционален температурному коэффициенту плотности. Для большинства жидкостей температурный коэффициент (f) показателя преломления лежит в пределах $0,0002—0,0006 \text{ град}^{-1}$. Исключение составляет вода, для которой $f = 0,00007$. Для масел и жидких жиров, содержащих кислоты ряда C_{18} , $f = 0,00035$; для масел и жиров, содержащих кислоты ряда $C_{12}—C_{14}$, $f = 0,00037$. Для твердых жиров и жирных кислот в расплавленном состоянии $f = 0,00036$, для глицерина $f = 0,00024$.

Показатель преломления вещества (n^{t_2}) при температуре t_2 может быть вычислен на основании значений температурного коэффициента (f) и показателя преломления (n^{t_1}), измеренного при температуре t_1 по следующей формуле:

$$n^{t_2} = n^{t_1} - f(t_2 - t_1).$$

Колебания атмосферного давления незначительно отражаются на показателе преломления твердых и жидких тел и обычно не принимаются во внимание. Для газов влияние давления очень велико и должно быть учтено при измерении их показателя преломления.

Зависимость показателя преломления от природы вещества обусловлена способностью молекул деформироваться под влиянием поля световой волны, т. е. поляризуемостью молекул. Последняя определяется особенностями строения молекул. Так, например, сопряжение этиленовых связей в молекулах жирных кислот приводит к увеличению их показателя преломления (табл. 123).

Таблица 123 [1]

Наименование кислоты	Положение двойной связи	n_D^{50}
Линолевая	9, 12	1,4588
Линолевая	9, 11	1,4727
Линоленовая	9, 12, 15	1,4678
Элеостеариновая	9, 11, 13	1,4823

По этой причине масла, содержащие кислоты с системой сопряженных этиленовых связей (например, тунговое), будут отличаться от масел, содержащих такое же количество соответствующих кислот с изолированными связями, более высоким значением показателя преломления.

Пространственная изомерия и тип симметрии глицеридов влияют на величину показателя преломления, однако изменение

его в таких случаях составляет несколько единиц третьего знака (табл. 124, 125).

Т а б л и ц а 124 [1]

Наименование соединения	Положение двойной связи	Конфигурация	n_D^{50}
Олеиновая кислота . .	9,10	цис	1,4495
Элаидиновая кислота	9,10	транс	1,4478
Петрозелиновая кислота	6,7	цис	1,4484
Вакценовая кислота . .	11,12	цис	1,4482
Триолеин	9,10	цис	1,4585
Триэлаидин	9,10	транс	1,4569

Т а б л и ц а 125 [1, 2]

Наименование соединения	n_D^{60}
α -Стеародиолеин	1,4524
β -Стеародиолеин	1,4514
Дистеаро- α -олеин	1,4494
Дистеаро- β -олеин	1,4485

С ростом ненасыщенности показатель преломления жирных кислот и глицеридов возрастает (табл. 126).

Т а б л и ц а 126 [2, 3]

Наименование кислоты	n_D^{20}	И. ч.	Наименование глицерида	n_D^{60}	И. ч.
Олеиновая	1,4582	89,9	Тристеарин . .	1,4471	0
Линолевая	1,4699	181,1	Дистеаро- α -олеин	1,4494	28,53
Линоленовая . . .	1,4780	273,7	α -Стеародиолеин	1,4524	57,21
Арахидоновая . .	1,4824	333,7	Триолеин	1,4548	86,07
Докозагексаено- вая	1,4930	—	Трилинолеин . .	1,4645	173,32
			Трилиноленин . .	1,4741	261,79

Эмпирическая зависимость показателя преломления от степени ненасыщенности используется для определения йодных чисел масел и жиров.

Было сделано немало попыток вывести универсальную формулу для вычисления йодного числа масла по его показателю преломления [1, 4—8]. Однако работы последних лет показали, что надежные результаты можно получить, лишь пользуясь эмпирическими формулами, выведенными для каждого типа масел [8]. Ниже приведены формулы для льняного (31) и соевого (32) масел [8]:

$$\text{И. ч.} = [n_D^{20} - 1,4626 - 0,05(n_D^{20} - 1,4806)] \cdot 10^4 \text{ при } n_D^{20} > 1,4806$$

$$\text{И. ч.} = [n_D^{20} - 1,4626 + 0,08(1,4806 - n_D^{20})] \cdot 10^4 \text{ при } n_D^{20} < 1,4806$$

(31)

$$\text{Й. ч.} = [n_D^{20} - 1,4618 - 0,25(n_D^{20} - 1,4750)] \cdot 10^4 \text{ при } n_D^{20} > 1,4750$$

$$\text{Й. ч.} = [n_D^{20} - 1,4618 + 0,5(1,4750 - n_D^{20})] \cdot 10^4 \text{ при } n_D^{20} < 1,4750.$$

(32)

Точность определения йодного числа зависит от качества масла и точности измерения показателя преломления. Рефрактометр должен позволять производить измерения с точностью до четвертого знака, т. е. его чувствительность должна быть не ниже двух-трех единиц пятого знака.

Масла должны быть свежими, по возможности свободными от продуктов окисления, воскообразных веществ, свободных жирных кислот, неомыляемых веществ и фосфатидов. Для сырых масел, содержащих значительное количество перечисленных выше веществ, показатель преломления глицеридной части может быть приближенно вычислен по формуле [9]

$$n_D = n'_D + 0,00007k - 0,0003n - 0,00025f,$$

где n'_D — измеренный показатель преломления сырого масла;

k — содержание свободных жирных кислот в %;

n — содержание неомыляемых веществ в %;

f — содержание фосфатидов в %.

Величина, характерная для данного вещества и не зависящая от внешних условий и агрегатного состояния, носит название удельной рефракции (γ). Она связана с показателем преломления (n), плотностью вещества (ρ) и поляризуемостью его молекул (α) соотношением

$$\gamma = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \alpha, \quad (33)$$

где N_A — число Авогадро, а M — молекулярный вес вещества.

Если поляризуемость чистого i -компонента равна его поляризуемости в смеси, то удельная рефракция смеси ($\gamma_{см}$) аддитивна как функция весовых долей компонентов, т. е. она равна сумме удельных рефракций компонентов (γ_i), умноженных на их весовые доли (p_i):

$$\gamma_{см} = \sum_i p_i \gamma_i.$$

Существует ряд эмпирических уравнений, устанавливающих связь между удельной рефракцией и другими константами жиров, в частности, связь с числом омыления и йодным числом [10]. Одно из этих уравнений приводится ниже:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = 0,3307 - 1,41 \cdot 10^{-4} \cdot \text{ч. о.} + 1,68 \cdot 10^{-5} \cdot \text{й. ч.}$$

Оно справедливо для смесей глицеридов, не содержащих кислот с сопряженными связями.

В химическом анализе при решении ряда задач широко используется молекулярная рефракция R , которая равна произве-

дению удельной рефракции вещества (γ) на его молекулярный вес (M):

$$R = \gamma M. \quad (33a)$$

Молекулярная рефракция смесей должна быть линейной функцией их состава, выраженного в молярных долях. Это будет справедливо в тех случаях, когда при растворении не меняется поляризуемость компонентов. Между численными значениями весовых (p_i) и молярных (m_i) долей имеется соотношение:

$$p_i = m_i \frac{M_i}{M_{\text{см}}},$$

где M_i — молекулярный вес i -компонента;

$M_{\text{см}}$ — средний молекулярный вес смеси ($M_{\text{см}} = \sum_i m_i M_i$).

Молекулярная рефракция смеси $R_{\text{см}}$ равна сумме молекулярных рефракций компонентов (R_i), умноженных на их молярные доли, т. е.

$$R_{\text{см}} = \sum_i m_i R_i.$$

Молекулярная рефракция некоторых групп соединений зависит только от природы и числа атомов в молекулах и может быть вычислена суммированием характерных для каждого атома, группы атомов или каждой химической связи констант — атомных рефракций или рефракций связей. Примером, подтверждающим аддитивность молекулярной рефракции, является ее изменение на постоянную величину ΔR в гомологическом ряду соединений, например в ряду насыщенных жирных кислот (табл. 127).

Значения молекулярной рефракции жирных кислот вычислены по формулам (33) и (33a) на основании значений их показателей преломления, измеренных при 80° .

Среднее значение $\Delta R = 4,65$ соответствует рефракции CH_2 -группы в молекулах жирных кислот. Для атома водорода (в CH_2 -группе) рефракция равна 1,028, а для атома углерода — 2,591.

Для атома углерода, образующего кратные связи, значения рефракции будут иными, они будут отличаться от R_c на величину, называемую инкрементом (J). Таким образом, рефракция молекулы непредельного соединения может быть вычислена по формуле $R = \sum_n R_n + \sum_i J_i$, где первая сумма — сумма рефракций атомов, а вторая — сумма инкрементов кратных связей. Но рефракция может быть вычислена и как сумма рефракции связей, по формуле

$$R = \sum_k R_k,$$

где R_k — рефракция отдельной связи; суммирование производят по всем связям в молекуле.

Таблица 127 [11]

Кислота	R ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)	ΔR	Кислота	R ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)	ΔR
$C_6H_{12}O_2$	31,70		$C_{12}H_{24}O_2$	59,73	
		4,67			4,62
$C_7H_{14}O_2$	36,34		$C_{13}H_{26}O_2$	64,35	
		4,74			4,65
$C_8H_{16}O_2$	41,08		$C_{14}H_{28}O_2$	69,00	
		4,58			4,65
$C_9H_{18}O_2$	45,66		$C_{15}H_{30}O_2$	73,65	
		4,70			4,65
$C_{10}H_{20}O_2$	50,36		$C_{16}H_{32}O_2$	78,30	
		4,66			9,29
$C_{11}H_{22}O_2$	55,02		$C_{18}H_{36}O_2$	87,59	
		4,71			

Значение молекулярной рефракции, например для стеариновой кислоты, может быть вычислено на основании данных табл. 128 по уравнениям:

$$R = 17R_C + 35R_H + R_{COOH} = 17 \cdot 2,591 + 35 \cdot 1,028 + 7,226 = 87,25;$$

$$R = R_{CH_3} + 16R_{CH_2} + R_{COOH} = 5,653 + 16 \cdot 4,647 + 7,226 = 87,26.$$

Рефракцию можно вычислить, пользуясь также данными табл. 129. В этом случае она складывается из рефракций связей и равна:

$$\begin{aligned} R &= 17R_{C-C} + 35R_{C-H} + R_{C-O} + R_{C=O} + R_{O-H} = \\ &= 17 \cdot 1,296 + 35 \cdot 1,676 + 3,32 + 1,54 + 1,8 = 87,35. \end{aligned}$$

Вычисленные значения близки к экспериментальному, равному 87,59.

Соответствие экспериментального значения молекулярной рефракции вычисленному на основании предполагаемой химической формулы может служить подтверждением правильности предварительных предположений о составе и строении органических соединений, а также о природе связей между атомами в молекулах.

Для некоторых групп органических соединений характерно отклонение от аддитивности рефракций. К ним относятся вещества, содержащие сопряженные кратные связи и ароматические ядра.

Таблица 128 [12]

Атомы и группы	R ($\lambda=5893 \text{ \AA}$)	Атомы и группы	R ($\lambda=5893 \text{ \AA}$)
CH ₂	4,647	NH ₂ (в первичных алифатических аминах)	4,438
H (в CH ₂)	1,028	NH (во вторичных алифатических аминах)	3,610
C (в CH ₂)	2,591	NH (во вторичных ароматических аминах)	4,678
O (в эфирах)	1,764	N (в третичных алифатических аминах)	2,747
CO (в кетонах)	4,601	N (в третичных ароматических аминах) . .	4,243
COO (в сложных эфирах)	6,200	CH ₃	5,653
COOH	7,226	C ₂ H ₅	10,300
OH (в спиртах)	2,546	C ₃ H ₇ (н.)	14,967
Инкремент связи C = C	1,575	C ₃ H ₇ (изо)	14,975
Инкремент связи C $\equiv$ C	1,977	C ₆ H ₅ (фенил)	25,359
Cl	5,844		
Br	8,741		
J	13,954		
S (в сульфидах)	7,921		

Таблица 129 [12]

Связь	R ($\lambda=5893 \text{ \AA}$)	Связь	R ($\lambda=5893 \text{ \AA}$)
C—H	1,676	N—H	1,76
C—C	1,296	N—O	2,43
C=C	4,17	N=O	4,00
C $\equiv$ C	6,24	N—N	1,99
C _{ар} —C _{ар}	2,688	N=N	4,12
C—O (в эфирах)	1,54	P—C	3,575
C=O	3,32	P—H	4,010
O—H (в спиртах)	1,66	P—O	3,102
O—H (в кислотах)	1,80	C—Cl	6,51
		C—Br	9,36
		C—J	14,61

Как правило, рефракция таких соединений превышает вычисленную по аддитивной схеме. Так, например, для жирных кислот с двумя и тремя сопряженными связями и их эфиров отклонение составляет 3—7 единиц (табл. 130).

Т а б л и ц а 130 [3]

Наименование соединения	Число сопряженных связей C=C	R наблюдаемое	R вычисленное	ΔR
Кислота:				
9, 11-линолевая . .	2	88,9	85,9	3
β -элеостеариновая	3	93,5	86,39	7,11
пуниковая	3	92,4	86,39	6,11
Метилвый эфир кислот:				
α -элеостеариновой	3	90,19	84,52	5,67
β -элеостеариновой	3	90,19	84,52	5,67

Отклонение от аддитивности — экзальтация рефракции — тем выше, чем больше содержится в молекуле сопряженных кратных связей и ароматических ядер. Экзальтации сильно меняются в зависимости от структуры углеродной цепи вблизи кратных связей. Разветвление цепи у атомов, входящих в сопряженные системы, вызывает снижение экзальтаций. Величина экзальтации рефракции также может быть использована при определении структуры молекул.

Поляризуемость молекул зависит не только от строения молекул, но и от длины волны (λ) падающего света. Поэтому и показатели преломления, измеренные для разных длин волн, будут различными. Зависимость от длины волны свойственна и удельной и молекулярной рефракциям. Показатель преломления, измеренный при температуре t для длины волны λ , обозначают символом n_{λ}^t . Вместо длины волны часто используют буквенные обозначения спектральных линий. Если длина волны не указана, то принято считать, что измерения сделаны для желтой линии D натрия ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$).

Зависимость показателя преломления от длины волны называется дисперсией. Для всех прозрачных и бесцветных веществ характерно в видимой области спектра уменьшение показателя преломления с увеличением длины волны. У интенсивно окрашенных веществ вблизи их полос поглощения наблюдается аномальный ход дисперсии — с увеличением длины волны показатель преломления увеличивается. В качестве меры дисперсии служит разность показателей преломления для двух длин волн. Разность показателей преломления $n_F - n_C$ для спектральных линий F (зелено-голубая линия водорода $\lambda = 4861 \text{ \AA}$) и C (красная линия водорода $\lambda = 6563 \text{ \AA}$) называется средней дисперсией.

Измерение дисперсии полезно производить при идентификации веществ, так как иногда вещества с близкими значениями n_D имеют различную дисперсию. Совпадение дисперсии веществ с одинаковым показателем преломления n_D служит подтверждением их идентичности.

Относительная дисперсия вычисляется по формуле

$$\omega = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3,$$

где n_D — показатель преломления для линии D натрия ($\lambda = 5893 \text{ Å}$).

Относительная дисперсия является аддитивной величиной и может быть использована при анализе смесей.

Разность показателей преломления для двух длин волн, отнесенная к плотности вещества ρ , называется удельной дисперсией.

Для линий F и C она равна

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4.$$

Для линии g ртути ($\lambda = 4358 \text{ Å}$) и линии D натрия удельная дисперсия равна

$$\delta_{gD} = \frac{n_g - n_D}{\rho} \cdot 10^4.$$

Очень часто удельная дисперсия дает более отчетливое различие между веществами, чем показатель преломления. Для масел, содержащих кислоты с сопряженными этиленовыми связями, удельная дисперсия резко возрастает.

В органической химии используется также молекулярная дисперсия, которая равна разности молекулярных рефракций для двух длин волн. Для линий F и C она равна:

$$R_F - R_C = \left[\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right] \frac{M}{\rho}.$$

Если удельная и молекулярная рефракции подчиняются правилу аддитивности, то и удельная и молекулярная дисперсии аддитивны и могут быть использованы для аналитических целей. Для молекулярной дисперсии, так же как и для молекулярной рефракции, характерна зависимость от строения молекул, но некоторые особенности строения непредельных соединений, например число и расположение кратных связей углерод—углерод, отражаются на дисперсии сильнее.

В табл. 131, 132, 134, 135, 136 приведены значения показателя преломления для некоторых жирных кислот, эфиров, глициридов и масел, а в табл. 133 — эмпирические формулы для вычисления показателя преломления некоторых жирных кислот и их метиловых эфиров при различных температурах.

Таблица 131 [11]

Формула кислоты	Температура в °С							
	20	25	30	40	50	60	70	80
$C_6H_{12}O_2$	1,4170	1,4150	1,4132	1,4095	1,4054	1,4012	1,3972	1,3931
$C_7H_{14}O_2$	1,4230	1,4209	1,4192	1,4155	1,4114	1,4073	1,4037	1,3993
$C_8H_{16}O_2$	1,4280	1,4260	1,4243	1,4205	1,4167	1,4125	1,4089	1,4049
$C_9H_{18}O_2$	1,4322	1,4301	1,4287	1,4250	1,4210	1,4171	1,4132	1,4092
$C_{10}H_{20}O_2$	—	—	—	1,4288	1,4240	1,4210	1,4169	1,4130
$C_{11}H_{22}O_2$	—	—	—	1,4319	1,4279	1,4240	1,4202	1,4164
$C_{12}H_{24}O_2$	—	—	—	—	1,4304	1,4267	1,4230	1,4191
$C_{13}H_{26}O_2$	—	—	—	—	1,4328	1,4290	1,4252	1,4215
$C_{14}H_{28}O_2$	—	—	—	—	—	1,4310	1,4273	1,4236
$C_{15}H_{30}O_2$	—	—	—	—	—	1,4329	1,4292	1,4254
$C_{16}H_{32}O_2$	—	—	—	—	—	—	1,4309	1,4272
$C_{18}H_{36}O_2$	—	—	—	—	—	—	1,4337	1,4299

Таблица 132 [13]

Наименование соединения	Температура в °С							
	22	25	30	35	40	45	50	
Метиловый эфир								
каприновой	1,4251	1,4231	1,4218	1,4182	1,4170	1,4150	1,4119	
лауриновой	1,4315	1,4282	1,4275	1,4268	1,4230	1,4220	1,4200	
миристиновой	1,4365	1,4345	1,4325	1,4308	1,4285	1,4268	1,4255	
пальмитиновой	—	—	1,4370	1,4355	1,4328	1,4307	1,4285	
стеариновой	—	—	—	—	1,4368	1,4344	—	
олеиновой	1,4515	1,4500	1,4480	1,4465	1,4444	1,4425	1,4406	

Таблица 133 [15]

Наименование кислоты	Показатель преломления	
	кислоты	метилового эфира кислоты
Пальмитиновая	1,45589—0,000355 t	1,44830—0,000379 t
Стеариновая	—	1,45149—0,000375 t
Арахидовая	—	1,45363—0,000366 t
Бегеновая	—	1,45554—0,000358 t
Олеиновая	1,46677—0,000354 t	1,45968—0,000377 t
Эйкозеновая	1,46805—0,000351 t	1,46134—0,000372 t
Эруковая	1,46892—0,000346 t	1,46288—0,000369 t

Таблица 134 [14]

Этиловый эфир линолевой кислоты		Этиловый эфир линоленовой кислоты	
t	n _D	t	n _D
25,8	1,4578	23,0	1,4683
29,0	1,4565	30,2	1,4652
34,0	1,4546	33,6	1,4639
35,0	1,4542	38,0	1,4621
39,0	1,4526	43,7	1,4598
41,0	1,4518	47,6	1,4582
44,0	1,4505	60,0	1,4530
48,0	1,4489		
60,0	1,4443		

Таблица 135

t в °C	Показатель преломления (n _D)			
	трилаурина	трипальмитина	тристеарина	триолеина
20				1,4691
40	1,4481			—
45	1,4463			—
50	1,4445			—
55	1,4424	1,4466	1,4481	1,4562
60	1,4407	1,4446	—	1,4545
65	1,4387	1,4426	1,4445	—
70	1,4366	1,4408	1,4425	—
75	1,4349	1,4392	1,4411	—
80	1,4327	1,4371	1,4388	1,4466

Наименование масла	n_D^{20}	Наименование масла	n_D^{20}
Арахисовое	1,468—1,472	Оливковое (из ядра)	1,467—1,469
Горчичное	1,470—1,474	Ойисиковое	1,500—1,518
Какао *	1,453—1,458	Пальмовое *	1,453—1,459
Касторовое	1,477—1,479	Пальмоядровое *	1,449—1,452
Кокосовое *	1,448—1,450	Подсолнечное	1,474—1,478
Кукурузное	1,471—1,474	Рапсовое	1,472—1,476
Кунжутное	1,471—1,476	Рыжиковое	1,475—1,478
Льняное	1,486—1,487	Сафлоровое	1,475—1,476
Маковое	1,474—1,480	Соевое	1,474—1,478
Оливковое (из мякоти плодов)	1,466—1,471	Тунговое	1,500—1,524
		Хлопковое	1,472—1,476

* Измерено при $t = 40^\circ$.

Значения n_D , приведенные в табл. 135, вычислены на основании данных, полученных при измерениях на буттеррефрактометре [3].

Показатели преломления некоторых масел отличаются от показателей преломления выделенных из них кислот на постоянную величину ($\approx 0,001$).

Большое практическое значение имеет применение рефрактометрии при исследовании жиров и масел как сложных смесей глицеридов. Рефрактометрические данные — показатель преломления, рефракция и дисперсия — могут служить для идентификации их. Так, было показано [8], что можно рассчитать по эмпирической формуле состав глицеридов льняного масла, вычислив йодное число по измеренному значению показателя преломления.

Эмпирическая формула, полученная на основании результатов спектрофотометрического и йодометрического анализов большого числа образцов льняного масла (≈ 5000), имеет вид

$$x_3 = 0,5 \cdot \text{й. ч.} - 38,6,$$

$$x_2 = 5,54 + 0,1538 x_3,$$

$$x_1 = 78,36 - 1,03 x_3,$$

$$H = 16,09 - 0,124 x_3,$$

где x_3 , x_2 , x_1 , H — содержание глицеридов линоленовой, линолевой, олеиновой и насыщенных кислот.

Йодное число (й. ч.) вычисляют по формуле (31).

Изменение показателя преломления жиров и масел в процессе технологической обработки может дать представление об изменении состава в результате окисления, гидрирования, изомеризации, полимеризации и др. При анализе сложных смесей обычно выбирают один из наиболее важных компонентов, изменение содержания которого вызывает наибольшее изменение показателя преломления смеси. Так, например, при гидрировании масел показатель

преломления уменьшается в результате уменьшения ненасыщенности, степень которой определяется йодным числом. Эта связь между показателем преломления и йодным числом лежит в основе рефрактометрического метода контроля процесса гидрогенизации [1]. В тех случаях, когда сложную смесь нельзя свести к двухкомпонентной системе, прибегают к упрощению ее путем удаления определяемого компонента из смеси или к экстракции его растворителем. В первом случае содержание определяемого компонента вычисляют по разности показателей преломления смеси до и после его удаления. Во втором случае — по разности значений показателей преломления экстракта и экстрагирующего растворителя. Первый способ используют при определении содержания бензина в шроте по разности показателей преломления монобромнафталинового экстракта из шрота до и после его прогрева для удаления бензина. Второй способ применяется при определении масличности семян, жмыхов, шротов и других масло-содержащих продуктов [16].

Измерение показателя преломления может быть произведено путем определения предельного угла преломления или угла полного внутреннего отражения. Этот принцип лежит в основе конструкций большинства рефрактометров. Показатель преломления может быть также определен по смещению интерференционных полос при введении в один из интерферирующих пучков вещества с определенным показателем преломления. Этот принцип лежит в основе конструкций лабораторных интерферометров. Оба метода применимы для определения показателя преломления прозрачных и слабо поглощающих сред.

Измерение показателя преломления методом предельного угла обычно производится при помощи рефрактометров типа Пульфриха и типа Аббе. К первому типу рефрактометров относится выпускаемый в СССР рефрактометр ИРФ-23. Общий вид рефрактометра изображен на рис. 220. Схема хода лучей в нем показана на рис. 221. На измерительной призме 1 с показателем преломления N_λ и преломляющим углом 90° укреплен стаканчик 2 для измеряемой жидкости 3. Преломление света и полное внутреннее отражение его происходит на границе раздела жидкость—стекло, при этом луч, идущий вдоль границы раздела, преломляется и входит в призму под углом, называемым предельным, а выходит из призмы по направлению, составляющему с нормалью к грани призмы угол β . Все лучи, идущие между предельным лучом и краем диафрагмы 4, будут выходить из призмы под углом, большим, чем предельный, и при рассмотрении в зрительную трубу освещать половину ее поля зрения 5. Граница светотени будет соответствовать направлению предельного луча, выходящего из призмы под углом β . Показатель преломления определяют по формуле

$$n_\lambda = \sqrt{N_\lambda^2 - \sin^2 \beta}. \quad (34)$$

Если падающий световой поток не является монохроматическим, а источник света имеет линейчатый спектр, то в поле зрения будет виден ряд окрашенных полос, ширина которых может регу-

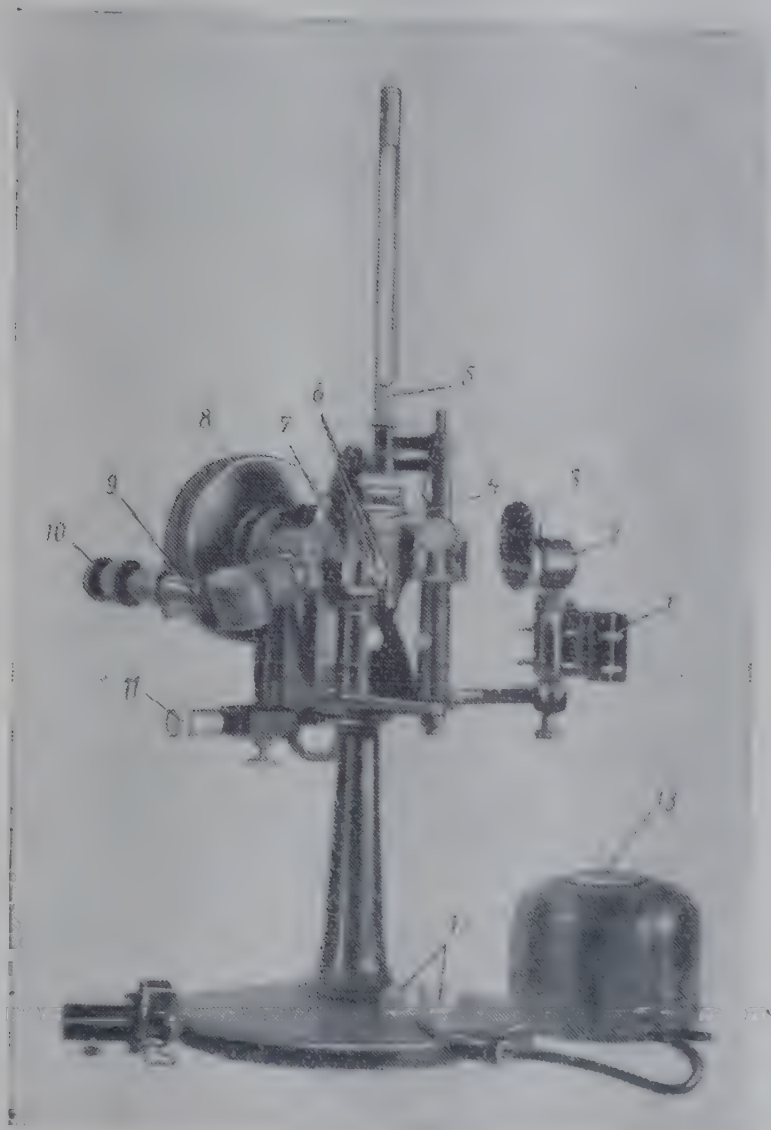


Рис. 220. Общий вид рефрактометра ИРФ-23:

1 — держатель для источника света; 2 — конденсор; 3 — диафрагма; 4 — головка обогревающего устройства; 5 — термометр; 6 — штуцеры для подачи и отвода воды из термостатирующей камеры измерительной призмы; 7 — измерительная призма; 8 — кожух лимба; 9 — зрительная труба; 10 — окуляр; 11 — микровинт для тонкой наводки зрительной трубы; 12 — цилиндрические стаканчики; 13 — трансформатор осветителя шкалы прибора

лироваться диафрагмой 4. Число полос определяется спектром источника света, а расположение их — соотношением дисперсии измеряемого вещества и стекла призмы. Если дисперсия вещества

меньше дисперсии призмы, то красным лучам будут соответствовать меньшие значения предельного угла β , чем синим и фиолетовым. Иное расположение линий наблюдается тогда, когда дисперсия вещества больше, чем дисперсия призмы. Таким образом, каждой спектральной линии с длиной волны λ соответствует определенный предельный угол и определенное значение угла β , а следовательно, и определенное значение показателя преломления, вычисленного по формуле (34). При определении угла β зрительную трубу устанавливают так, чтобы крест нитей совпадал с верхней границей спектральной полосы. Отсчет производят при помощи спирального окулярного микрометра по лимбу, соединенному со зрительной трубой. Цена деления лимба 1° , цена деления

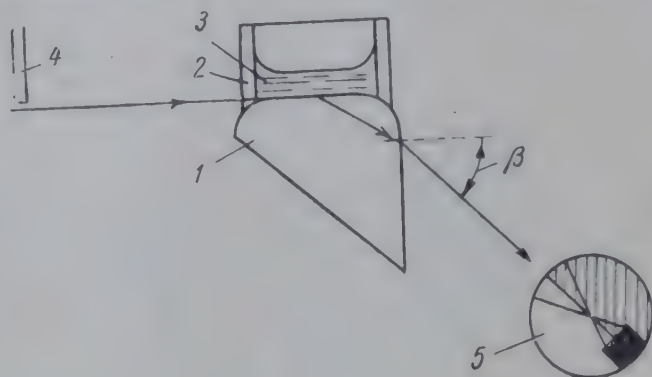


Рис. 221. Схема хода лучей в рефрактометре ИРФ-23:

1 — измерительная призма; 2 — стаканчик; 3 — измеряемая жидкость; 4 — диафрагма; 5 — поле зрения трубы рефрактометра

спирального окулярного микрометра — $0,001^\circ$, точность отсчета на глаз $0,0001^\circ$.

Для измерения показателя преломления пользуются натриевыми лампами, для измерения дисперсии — газосветные источники, спектр которых состоит из небольшого числа линий. Для этой

Таблица 137

Источник света	Цвет линии	Обозначение	λ в Å
Водородная трубка	Красный	C	6563
Натриевая лампа	Желтый	D	5893
Гелиевая трубка	»	d	5876
Ртутная лампа	Зеленый	e	5461
Водородная трубка	Голубой	F	4861
Ртутная лампа	»	g	4358
Водородная трубка	»	g	4341

цели очень удобны наборы разрядных трубок с гелием (ГГ-1), ртутью (ГР-1), водородом (ГВ-3) в комплекте со специальным осветительным устройством (ОУ-1) для их питания. В табл. 137

приведены обозначения и длины волн линий в спектрах наиболее часто используемых для определения дисперсии источников света.

Рефрактометр имеет три сменные измерительные призмы с различными показателями преломления для измерения n_d в пределах 1,33—1,78. Термостатирование исследуемых веществ осуществляется термостатированием призм путем пропускания воды через камеры призм и введением в стаканчик с веществом головки обогревательного устройства. Температура отсчитывается по термометру, вставленному в головку обогревательного устройства. Температура циркулирующей воды поддерживается постоянной при помощи термостата.

Для измерения показателя преломления на рефрактометре ИРФ-23 ставят такую призму, показатель преломления которой выше показателя преломления исследуемого вещества. К сферической поверхности измерительной призмы приклеивают стаканчик клеем или цементом, нерастворимым в исследуемом веществе. Клей при этом наносят тонким слоем на запасную матовую стеклянную полусферу и, приложив к ней стаканчик, притирают его для равномерного распределения клея по его шлифу. Сняв лишний клей со стенок стаканчика, устанавливают его на призме прибора и оставляют на несколько часов до полного высыхания клея. Затем наливают в стаканчик исследуемую жидкость, погружают в нее головку обогревательного устройства. Устанавливают в держателе соответствующий источник света. Определив нулевую точку, выводят вращением зрительной трубы крест нитей на верхнюю границу соответствующей спектральной полосы и производят отсчет по лимбу и спиральному микрометру. По измеренному углу β , пользуясь таблицами перевода показаний прибора в показатели преломления, находят показатель преломления вещества. Можно также его вычислить, подставив в формулу (34) значение угла β .

При работе с водными растворами стаканчик приклеивают каннадским бальзамом или раствором целлулоида в ацетоне и амил-ацетате. Для органических жидкостей используют гуммиарабик, смесь жидкого стекла с тальком, клей БФ-2, зубной цемент, пиццин или оптический клей ОК-50 [12]. Для отклейки стаканчика смачивают длительное время его шлиф соответствующим растворителем.

Проверку рефрактометра ИРФ-23 производят путем измерения показателя преломления эталонных стеклянных пластинок или жидкостей с известными показателями преломления. Каждую призму проверяют для всех длин волн, для которых производят определение показателя преломления исследуемых проб. Если значения эталонов расходятся с истинными более чем на $1 \cdot 10^{-4}$, то при дальнейших измерениях необходимо вводить поправку в величину n .

Поправку Δn определяют по формуле

$$\Delta n = \frac{N \Delta N}{n},$$

где ΔN — отклонение в величине истинного показателя преломления призмы от указанного в паспорте N ;

n — показатель преломления вещества, измеренный на данном приборе.

Произведение $N \Delta N$ вычисляют по формуле

$$N \Delta N = n_{\text{эт}} \cdot \Delta n_{\text{эт}},$$

где $n_{\text{эт}}$ — показатель преломления эталона, определенный на данном приборе;

$\Delta n_{\text{эт}}$ — отклонение измеренного показателя преломления эталона от истинного.

К рефрактометрам типа Аббе относятся выпускаемые в СССР рефрактометр ИРФ-22 и универсальный дисперсионный рефрактометр РДУ. Общий вид рефрактометра ИРФ-22 показан на рис. 222; схема хода лучей в нем — на рис. 223. Прибор имеет две призмы — измерительную 1 с преломляющим углом около 60° и осветительную 2, образующие зазор толщиной 0,1—0,2 мм, который заполняется измеряемой жидкостью 3. Световые лучи, направленные осветительной призмой на слой жидкости, претерпевают полное внутреннее отражение на границе жидкость—стекло и, попадая в зрительную трубку, освещают половину ее поля зрения 4. Граница светотени соответствует предельному лучу. Так как для освещения используется источник белого света, то граница светотени имеет вследствие дисперсии радужную окраску. Для устранения окраски служит компенсатор дисперсии, собирающий поток цветных лучей в белый луч, направление которого совпадает с направлением предельного луча желтой линии D натрия. Поэтому шкала рефрактометра градуируется непосредственно в значениях показателя преломления n_D для желтой линии натрия.

Компенсатор дисперсии состоит из двух призм прямого зрения (призм Амичи). Мерой дисперсии служит величина угла, на который нужно повернуть одну призму компенсатора относительно другой для полного устранения окрашенности границы светотени. Одновременное вращение призм в разные стороны осуществляется при помощи маховичка компенсатора дисперсии 7 (см. рис. 222). Вместе с компенсатором вращается барабан 6 со шкалой, по которой определяют угол поворота. На основании полученных значений показателя преломления и угла поворота призм Амичи вычисляют среднюю дисперсию вещества, пользуясь таблицами, имеющимися в руководстве к пользованию прибором.

Для определения показателя преломления (см. рис. 222) наносят несколько капель исследуемой жидкости на полированную

поверхность измерительной призмы 3 и осторожно опускают на нее осветительную призму 4. Вращая маховичок 9, перемещающий измерительную головку (т. е. узел осветительной и измери-

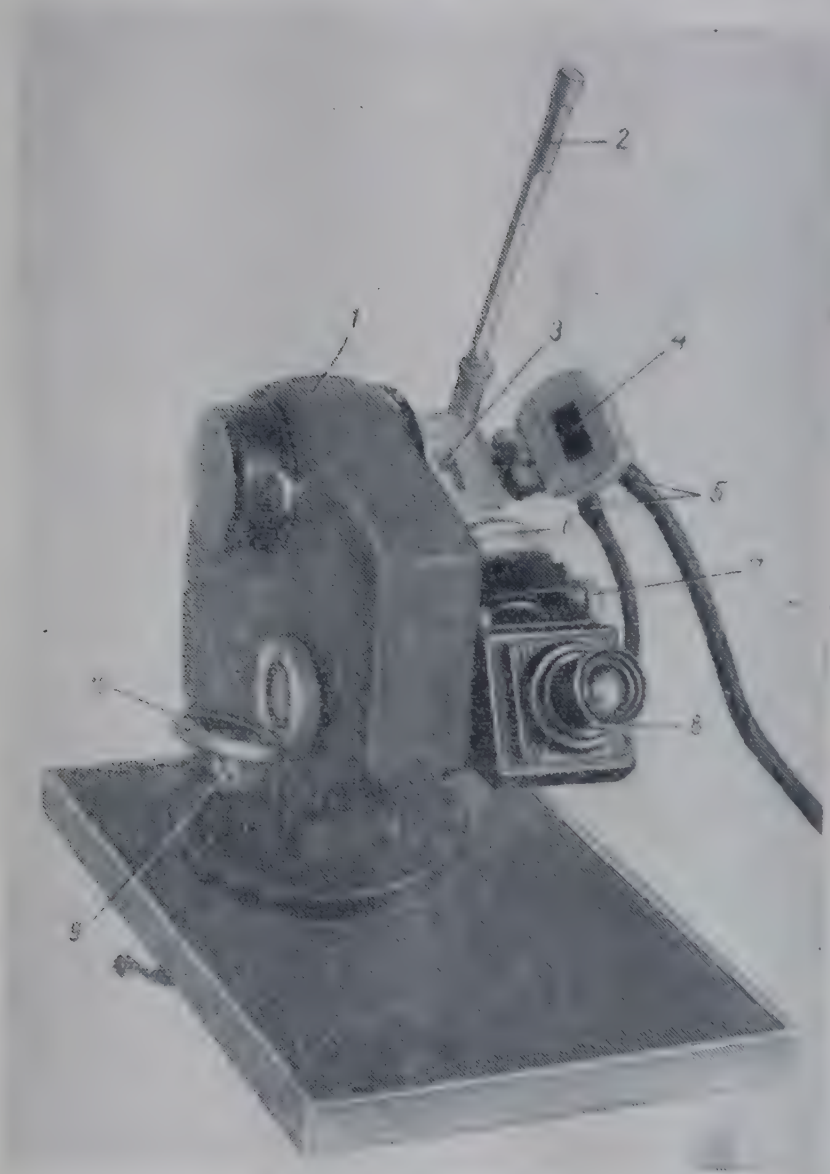


Рис. 222. Общий вид рефрактометра ИРФ-22:

1 — корпус; 2 — термометр; 3 — измерительная призма; 4 — осветительная призма; 5 — штуцеры для подачи и отвода воды; 6 — барабан со шкалой для определения средней дисперсии; 7 — маховичок компенсатора дисперсии; 8 — зрительная труба; 9 — маховичок измерительной головки (осветительной и измерительной призмы); 10 — зеркало для подсветки шкалы прибора

тельной призмы), и наблюдая в зрительную трубу 8, находят границу светотени. Вращением маховичка 7 компенсатора дисперсии устраняют ее окрашенность. Точно совмещают границу светотени с перекрестием нитей и снимают отсчет по шкале прибора, осве-

щенной при помощи зеркала 10. Цена деления шкалы 0,001, точность измерения $2 \cdot 10^{-4}$, диапазон измерения $n_D = 1,3—1,7$. Шкала прибора отградуирована для температуры 20° . Если измерения производят при других температурах, то необходимо вводить поправку к отсчету по шкале. При температурах $5—15^\circ$ отсчет по шкале надо уменьшить на $1 \cdot 10^{-4}$, а при $25—35^\circ$ увеличить на $1 \cdot 10^{-4}$. В интервале $15—25^\circ$ температурную поправку можно не вводить [12].

Термостатирование слоя жидкости осуществляется пропусканием воды через термостатирующие камеры призм, температура контролируется термометром, установленным в камере измерительной призмы, и поддерживается постоянной при помощи термостата.

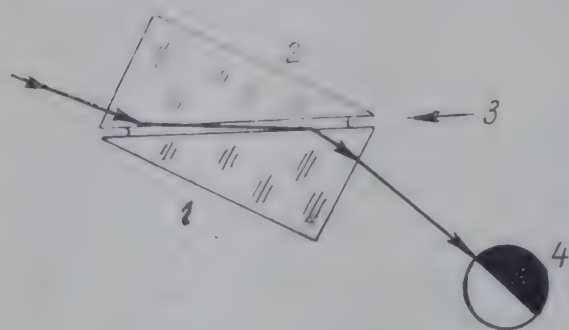


Рис. 223. Схема хода лучей в рефрактометре ИРФ-22:

1 — измерительная призма; 2 — осветительная призма; 3 — слой измеряемой жидкости; 4 — поле зрения трубы рефрактометра.

Рефрактометр РДУ близок по своим техническим характеристикам к рефрактометру ИРФ-22, но отличается от последнего наличием дополнительной шкалы для определения содержания сухих веществ.

При анализе смесей часто встречается необходимость в определении разности показателей преломления двух проб. Для этой цели удобны двухкамерные

рефрактометры. К ним относится и жировой рефрактометр РЖ, предназначенный для определения масличности семян, жмыхов, шротов и других продуктов рефрактометрическим методом, а также для определения содержания бензина в шроте. Особенностью прибора является то, что осветительная и измерительная призмы разделены продольными канавками на две равные части. Это дает возможность проводить измерения показателя преломления двух проб одновременно, исключая их смешивание. Преимуществом этой конструкции является возможность точных измерений без термостатирования. Общий вид рефрактометра приведен на рис. 224. На одну половину измерительной призмы наносят растворитель — хлорнафталин, на другую — хлорнафталиновый экстракт масла или жира. При освещении той и другой половины призмы в поле зрения окуляра будут видны две границы светотени. Окрашенность их устраняется при помощи компенсатора дисперсии. Положение границы светотени определяется по шкале прибора и оптическому нониусу. Пределы измерения $n_D = 1,61000—1,64000$. Цена деления шкалы $2 \cdot 10^{-4}$, точность отсчета при помощи нониуса — $2 \cdot 10^{-5}$. Шкала отградуирована при температуре 20° . В пределах $10—35^\circ$ можно производить изме-

рения, не внося температурных поправок к показаниям шкалы. Все это делает прибор удобным для работы в условиях заводских лабораторий и заготовительных пунктов.

Проверку рефрактометров ИРФ-22 и РЖ производят путем измерения показателей преломления эталонных стеклянных пластинок или жидкостей с известными значениями показателей преломления. В последнем случае все измерения должны произво-



Рис. 224. Общий вид рефрактометра РЖ:

1 — окуляр; 2 — нониус; 3 — компенсатор дисперсии; 4 — осветительная призма; 5 — канавки по центру осветительной и измерительной призм; 6 — измерительная призма; 7 — осветитель; 8 — трансформатор осветителя

диться при тщательном термостатировании и стандартной температуре. Если показания шкалы отличаются от истинного значения показателя преломления эталона, то, установив визирный штрих шкалы на точное значение показателя преломления, подводят границу светотени к перекрестию нитей при помощи прилагаемого к прибору ключа. После этого проверяют правильность показаний прибора, измерив показатели преломления ряда других эталонов. В качестве эталонов может быть исполь-

зована дистиллированная вода [12] ($n_D^{25} = 1,33388$; $n_D^{10} = 1,33369$; $n_D^{15} = 1,33339$; $n_D^{20} = 1,33299$; $n_D^{25} = 1,33250$; $n_D^{30} = 1,33194$; $n_D^{35} = 1,33131$; $n_C^{20} = 1,33115$; $n_F^{20} = 1,37712$; $n_C^{25} = 1,33067$; $n_F^{25} = 1,33663$) и набор эталонных жидкостей, выпускаемый трестом «Союзреактив». Набор содержит шесть жидкостей, охватывающих интервал показателей преломления от 1,39 до 1,66. Показатели преломления и плотности эталонных жидкостей приведены в табл. 138.

Более подробное описание приемов работы с рефрактометрами и их проверки имеется в специальных руководствах по рефрактометрии [12].

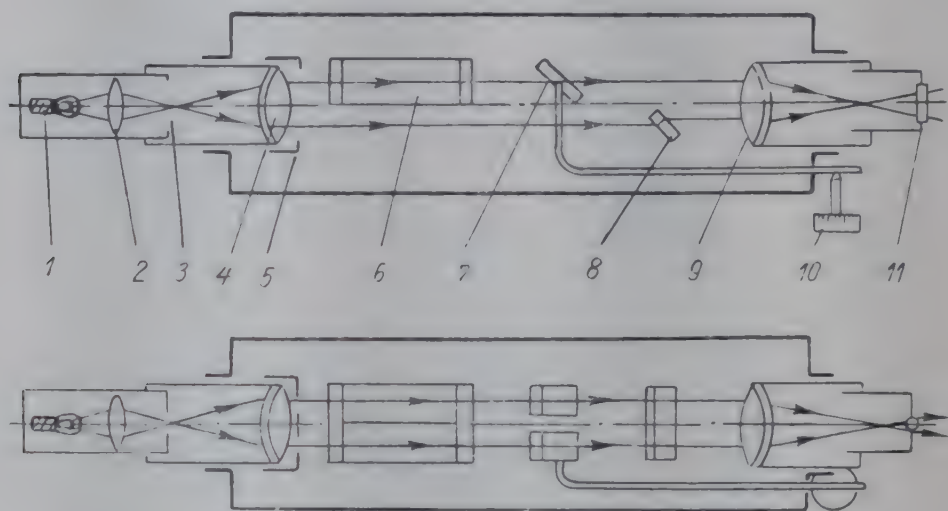


Рис. 225. Принципиальная схема лабораторного интерферометра (вид сбоку и план):

- 1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — входная щель; 4 — объектив коллиматора; 5 — двухщелевая диафрагма; 6 — двухкамерная кювета; 7 — пластины компенсатора; 8 — пластины, смещающие лучи вверх; 9 — объектив зрительной трубы; 10 — микрометрический винт компенсатора; 11 — цилиндрический окуляр

Из интерференционных приборов наибольшее распространение получили интерферометры типа Релея. В них наблюдается интерференция дифрагированных от двух щелей световых пучков. Принципиальная схема лабораторного интерферометра приведена на рис. 225, а общий вид интерферометра для жидкостей (ИТР-2) — на рис. 226.

Свет от источника 1 направляется конденсором 2 через входную щель 3 на объектив 4, создающий параллельный поток лучей, из которого при помощи двухщелевой диафрагмы 5 выделяются два одинаковых пучка. Лучи верхней половины правого пучка проходят через правую камеру кюветы 6, правую пластину компенсатора 7 и попадают в объектив 9 зрительной трубы. Лучи

Таблица 138

Наименование вещества	°C	n_D	n_C	n_F	$(n_F - n_C) \cdot 10^4$	ρ_4^t
н-Гептан	20 25	1,38771 1,38517	1,38578 1,38330	1,39249 1,38994	67,1 66,4	0,68374 0,67947
Циклогексан	20 25	1,42628 1,42356	1,42415 1,42142	1,43161 1,42883	74,6 74,1	0,77863 0,77387
Хлористый этилен	20 25	1,44483 1,44210	1,44244 1,43972	1,45080 1,44801	83,6 82,9	1,25284 1,24555
Четыреххлористый углерод	20 25	1,46023 1,45729	1,45752 1,45460	1,46695 1,46396	94,3 93,6	1,59403 1,58404
Бензол	20 25	1,50108 1,49790	1,49642 1,49327	1,51310 1,50984	166,8 165,7	0,87897 0,87360
α -Бромнафталин	20 25	1,65788 1,65560	1,64910 1,64684	1,68159 1,67924	324,9 324,0	1,48302 1,47803

верхней половины левого пучка проходят соответственно через левую камеру кюветы, левую пластину компенсатора и также попадают в объектив зрительной трубы, в фокальной плоскости которого образуется верхняя (подвижная) система интерференционных полос — минимумов и максимумов освещенности. Лучи нижних половин пучков проходят под камерами кюветы и пластинами компенсатора через плоскопараллельную пластинку 8 и образуют в фокальной плоскости объектива 9 нижнюю неподвижную систему интерференционных полос. Интерференционные полосы при освещении щелей белым светом оказываются окрашенными. Нулевой (центральный) максимум остается белым.

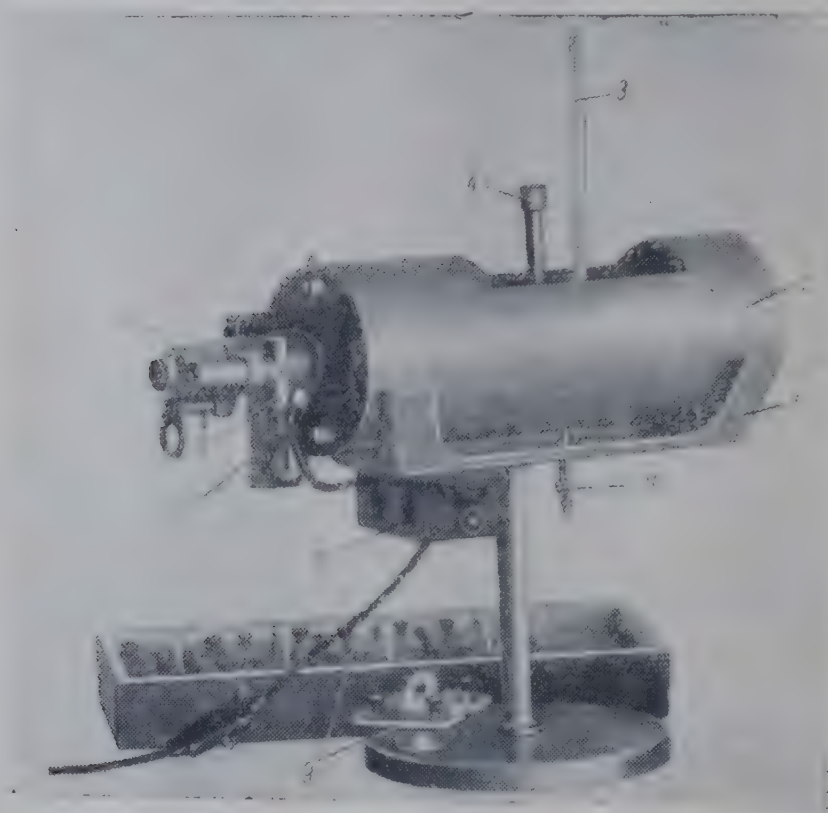


Рис. 226. Общий вид интерферометра ИТР-2:

1 — подставка; 2 — кожух с двойными стенками; 3 — термометр; 4 — мешалка; 5 — зрительная труба с автоколлимационным окуляром; 6 — патрон осветительной лампы; 7 — шкала микрометрического винта; 8 — трансформатор; 9 — кюветы; 10 — кран для слива термостатирующей жидкости

Если обе камеры кюветы заполнены одинаковой жидкостью и пластины компенсатора расположены параллельно друг другу, разность хода лучей равна нулю и верхняя и нижняя системы полос будут располагаться точно одна над другой (рис. 227, а). Если камеры кюветы наполнены веществами с отличающимися показателями преломления, то в результате возникшей разности

хода лучей, равной произведению геометрической длины кюветы на показатель преломления находящегося в ней вещества, верхняя система полос смещается (рис. 227, б, с). Компенсировать разность хода можно изменением наклона пластин компенсатора. При этом

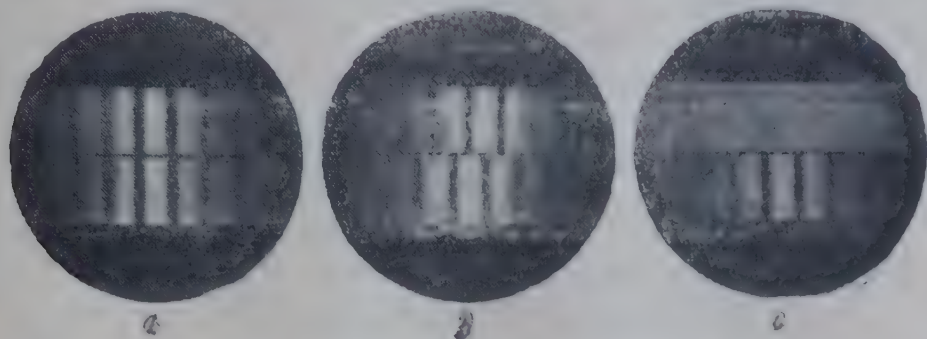


Рис. 227. Поле зрения интерферометра: неподвижная (нижний ряд) и подвижная (верхний ряд) системы полос

верхняя система полос при полной компенсации разности хода вернется в исходное положение (см. рис. 227, а). Наклон пластин производится при помощи микрометрического винта 10 (см. рис. 225). Перемещение микрометрического винта служит мерой разности показателей преломления сравниваемых веществ. Для ее вычисления необходимо производить градуировку шкалы микрометрического винта, т. е. найти соответствие между делениями шкалы и разностью хода лучей, определяющей смещение интерференционной картины.

Тогда Δn вычисляют по формуле

$$\Delta n = \frac{L\lambda}{d},$$

где $L\lambda$ — разность хода лучей, определенная по градуировочной кривой на основании показаний шкалы прибора;
 d — толщина кюветы в см.

Точность измерения и максимальная величина Δn определяют выбором кюветы по таблице:

Длина кюветы, в мм	Максимальное значение разности показателей преломления Δn	Точность измерения Δn
1	0,05000	$2 \cdot 10^{-6}$
5	0,01000	$4 \cdot 10^{-6}$
10	0,00500	$2 \cdot 10^{-6}$
20	0,00250	$1 \cdot 10^{-6}$
40	0,00125	$5 \cdot 10^{-7}$
80	0,00063	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Интерферометры, благодаря высокой чувствительности и точности, широко применяются в химическом анализе, в частности

при анализе растворов для определения малых концентраций растворенного вещества. В этих случаях пользуются градуировочными кривыми зависимости показаний шкалы прибора от концентрации анализируемого вещества, полученными на основании результатов измерений стандартных растворов с известным содержанием анализируемого вещества.

Градуировочные кривые строятся для каждой пары растворитель — растворенное вещество и для каждой кюветы, выбранной для анализа растворов с неизвестной концентрацией.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕФРАКТОМЕТРИИ В ХИМИИ ЖИРОВ И КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА

Рефрактометрия, как быстрый метод, широко применяется для идентификации некоторых видов жиров (стр. 787), для определения содержания жира в масличных семенах, жмыхах и шротах (см. т. 2, стр. 135—140; 216—218), бензина в шроте (см. т. 2, стр. 222), для контроля процесса демаргаринизации хлопкового масла (см. т. 3, стр. 352), для определения содержания глицероля в водных растворах (см. т. 4, стр. 77), для быстрого определения йодных чисел (стр. 912), жирнокислотного состава масел (стр. 597) и для многих других целей. Интерференционная рефрактометрия применяется для более точного (чем при использовании рефрактометров) контроля процесса демаргаринизации хлопкового масла (см. т. 3, стр. 352), для определения содержания масла в шроте, лузге и шелухе (см. т. 2, стр. 215), содержания бензина в шроте (см. т. 2, стр. 224), масличности отдельно взятых семян [17], собственно влаги в растительных маслах и жирах (стр. 811) и других целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меламуд Н. Л., Стерлин Б. Я. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 21, Л., ВНИИЖ, 1961, стр. 203.
2. Bailey A. E. *Industrial Oil Fat Products*, 1951.
3. Kaufmann H. P. *Analyse der Fette und Fettprodukte*, 1958, Band I.
4. Pickering C. F., Cowlshaw C. E. *J. Soc. Chem. Ind.*, **41**, 1922, 74, 77.
5. Jamieson G. S. «*Vegetable Fats and Oils*», 1945, 464.
6. Hutchinson G. H. *J. Oil Colour Chem. Assoc. London*, **41**, 1958, № 7, 474.
7. Илларионов В., Торчинский М. *Масложировое дело*, 1937, № 6, стр. 23—25.
8. Фове М., Понжан К. *Иенское обозрение*. 1964, № 5, стр. 230.
9. Ржехин В. П. Доклад по совокупности выполненных работ на соискание ученой степени доктора техн. наук. М., 1964, стр. 37.
10. Tels M., Kruidenier A. J., Boelhouwer C., Waterman H. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **35**, 1958, № 4, 163.
11. Dorinson A., Corkle M. K., Ralston A. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, 2739.

12. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Госхимиздат, 1960.
 13. Mattil K. F., Longenecker H. S. Oil and Soap, **21**, 1944, 16.
 14. McCutcheon J. W. Canad. J. Research, B16, 1938, 158—175; B 18, 1940, 231—239.
 15. Craig B. M. Can. J. Chem., **31**, 1953, 499—504.
 16. Ржехин В. П., Погонкина Н. И. Масличный рефрактометр РЖ. Изд-во Мин. пром-сти прод. товаров РСФСР, 1954.
 17. Ржехин В. П., Погонкина Н. И. Маслоб.-жир. пром-сть, 1952, № 6, стр. 24—28.
-

Х. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия является широко распространенным методом исследования, нашедшим применение в физике, химии, биологии, геологии и различных отраслях техники. Этот метод с успехом применяется при анализе изотопов, качественном и количественном анализе многокомпонентных смесей газов и органических веществ, при изучении механизма и скорости некоторых химических реакций, определении энергии разрыва химических связей, при изучении свободных радикалов и для контроля производственных процессов с использованием вакуумной технологии, при испытаниях на герметичность систем и отыскании течей в линиях газопроводов.

Успехи в развитии электроники и вакуумной техники позволили в последние годы создать совершенные приборы, обладающие необходимой чувствительностью и разрешающей способностью для проведения экспрессных анализов соединений с достаточно высоким молекулярным весом (400—900 ед.)¹.

С появлением такого типа приборов стало возможным применение масс-спектрометрии в химии жиров. Несмотря на то, что все опубликованные в настоящее время работы связаны с изучением индивидуальных жирных кислот, эфиров, некоторых триглицеридов, высокомолекулярных первичных и вторичных спиртов, наметились возможные направления в использовании этого метода. При анализе сложных смесей, какими являются липиды, наиболее перспективным является сочетание методов хроматографии, в частности препаративной газо-жидкостной хроматографии, обеспечивающих разделение смеси на компоненты, с экспрессным методом масс-спектрометрии, обеспечивающим идентификацию компонентов и их количественный анализ.

Основным достоинством метода является быстрота проведения анализа. Вместе с этим следует указать на значительную сложность аппаратуры и трудности ее эксплуатации, требующие специальной квалификации экспериментатора.

¹ В СССР разработаны масс-спектрометры [9] МХ-1303 (до 600 ед.), МХ-1306 (до 900 ед.), МИ-1309, МИ-1310, МИ-1311 (до 900 ед.).

ОСНОВЫ МЕТОДА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА [1, 2, 3]

В основе метода лежит свойство заряженных частиц менять свое направление или скорость при движении в электрическом или магнитном полях в зависимости от величины отношения массы частицы (m) к ее заряду (e).

Масс-спектрометр, позволяющий производить разделение положительно заряженных частиц по массам, состоит из следующих основных узлов:

- 1) устройства для ввода пробы;
- 2) ионизационной камеры для получения заряженных ионов;
- 3) устройства для формирования ионного пучка и ускорения ионов;

4) анализатора, осуществляющего разделение ионного пучка на компоненты с определенным отношением $\frac{m}{e}$;

5) усилительно-регистрирующего устройства для измерения интенсивности ионного потока и регистрации спектра.

Для газообразных образцов устройство для ввода проб более или менее простое, для твердых образцов — его конструкция достаточно сложна. В ней предусмотрена система вакуумных шлюзов, через которые проходит твердый образец в испаритель, давление в котором должно быть в пределах $10^{-4}—10^{-5}$ мм рт. ст., а также система подачи парообразной пробы в ионизационную камеру низкого давления ($\approx 10^{-6}$ мм рт. ст.).

Ионизация пробы осуществляется различными методами, выбор которых определяется свойствами анализируемого образца. Для этой цели могут быть использованы: газовый разряд, высокочастотная искра в вакууме, бомбардировка молекул электронами, имеющими энергии в пределах 50—100 эв, пиролиз (термическое разложение). Последний способ использовался при анализе твердых образцов до разработки более совершенных испарителей, температура в которых достигает 400° . Наиболее распространен способ ионизации молекул при столкновении с электронами.

Формирование ионного пучка и ускорение ионов производится системами электрических линз с потенциалом в несколько киловольт (ионная пушка). В этом блоке происходит удаление из ионного пучка нейтральных и отрицательно заряженных частиц.

При анализе частиц с большим молекулярным весом чаще всего используются два типа анализаторов, в которых разделение положительных ионов происходит: 1) по направлению их пути в магнитном поле (спектрометры с электромагнитной фокусировкой); 2) по времени полета.

В спектрометрах первого типа (рис. 228) ионы разной массы (m) и заряда (e) имеют после выхода из ионной пушки скорости (v), определяемые уравнением

$$v = \sqrt{2V \frac{e}{m}}, \quad (35)$$

где V — разность потенциалов ускоряющего электрического поля.

Попадая в магнитное поле перпендикулярно его направлению, ионы продолжают движение по круговым траекториям, радиус кривизны которых равен

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{e}}, \quad (36)$$

где H — напряженность магнитного поля.

Из уравнений (35) и (36) следует, что через щель в коллектор попадут при заданных значениях V и H ионы, обладающие определенной величиной отношения $\frac{m}{e}$.

Изменением силы электрических линз, потенциала ускоряющего электрического поля V или напряженности магнитного поля H можно по одной и той же траектории направить в коллектор через его щель пучок ионов любой массы. Сигнал, получаемый коллектором, усиливается и приводит в действие регистрирующий механизм. Интенсивность ионного потока обычно меняется от $5 \cdot 10^{-10}$ а до минимально доступной для измерения величины. Поэтому к измерительным усилительным устройствам предъявляются особые требования в отношении чувствительности, точности, стабильности.

Регистрация спектра производится ленточным самописцем или осциллографом. Масс-спектр представляет собой совокупность линий различной интенсивности, соответствующих потоку ионов с определенным значением массового числа (отношения $\frac{m}{e}$).

Второй тип масс-спектрометра позволяет производить разделение ионов на основании их скоростей без применения магнитного поля. Схема его приведена на рис. 229. Ионный пучок под действием ускоряющего потенциала, приложенного в виде импульса с амплитудой ≈ 100 в, длительностью 1 мксек и частотой в несколько килогерц к фокусирующей сетке 5, попадает в поле ионной ускоряющей сетки 6. В резуль-

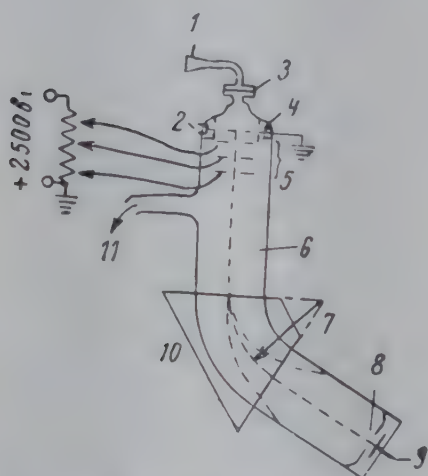


Рис. 228. Схема масс-спектрометра с электромагнитной фокусировкой:

1 — трубка для ввода образца; 2 — нить накала; 3 — калиброванное отверстие; 4 — электронная ловушка; 5 — ионная пушка; 6 — ионный пучок; 7 — радиус кривизны траектории; 8 — щель коллектора; 9 — коллектор; 10 — электромагнит; 11 — отвод к вакуумному насосу [3]

тате этого все ионы получают одинаковую энергию, но их скорости пропорциональны $\sqrt{\frac{e}{m}}$. За ускоряющей сеткой 6 находится участок пути, свободный от полей. Ионы с одним и тем же $\frac{m}{e}$ проходят этот участок («мертвую» зону) с постоянной скоростью, полученной после их выхода из зоны ускорения 16, следовательно попадают в магнитный электронный умножитель 8 и регистрируются электронно-лучевым осциллографом 11. Время прохождения через «мертвую» зону равно

$$T = k \sqrt{\frac{m}{e}},$$

где k — постоянная, зависящая от длины «мертвой» зоны и параметров ионной пушки.

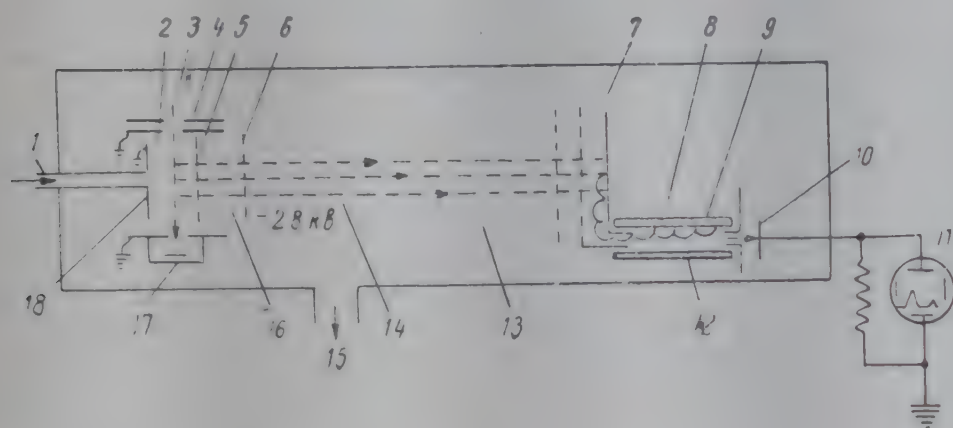


Рис. 229. Схема масс-спектрометра по времени полета ионов:

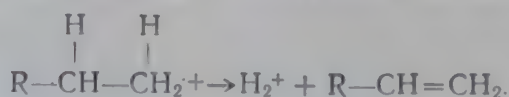
1 — трубка для ввода образца; 2 — область ионизации; 3 — нить накала; 4 — управляющая сетка; 5 — фокусирующая сетка; 6 — ускоряющая сетка; 7 — ионный катод; 8 — магнитный электронный умножитель; 9 — диодная пластина; 10 — анод; 11 — осциллограф; 12 — магнитная пластина; 13 — мертвая зона; 14 — поток ионов; 15 — отвод к вакуумному насосу; 16 — область ускорения; 17 — электронная ловушка; 18 — экранирующая пластина [3]

Процесс образования заряженных ионов при столкновении больших органических молекул с электронами очень сложен и во многих случаях трудно объяснить. Поэтому в настоящее время еще нельзя сделать теоретических расчетов истинного распределения интенсивности в масс-спектре. Можно лишь произвести корреляцию получаемого распределения с известным или предполагаемым строением молекулы.

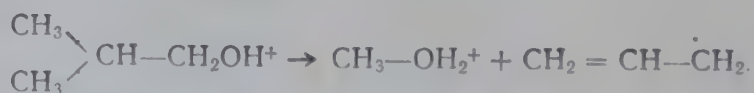
При ионизирующем действии электронов на молекулу происходит удаление одного из ее электронов. Образующийся по схеме $M + e \rightarrow M^+ + 2e$ молекулярный ион (M^+) имеет большое значение в аналитической работе, так как его массовое число характеризует молекулярный вес вещества. Интенсивность линий молекулярных

ионов зависит от скорости их диссоциации на осколочные ионы, которая определяется избытком энергии, полученной ионом при его образовании. Выход молекулярных ионов может быть резко увеличен по отношению к выходу осколочных ионов при снижении энергии электронов до энергий, близких к потенциалу ионизации молекул. Время жизни молекулярного иона или его стабильность падает, как правило, при переходе к высшим членам гомологического ряда. С уменьшением интенсивности линий молекулярных ионов растет выход осколочных ионов и интенсивность соответствующих им линий.

Значительное усложнение в идентификацию масс-спектров вносят молекулярные перегруппировки, возникающие в процессе образования ионов. Поэтому в спектрах почти всех молекул имеются линии не только фрагментов, образующихся при простом разрыве связей, но и ионов, возникающих в результате таких перегруппировок. Число возможных направлений в реакциях этого типа очень велико и обусловлено особенностями строения молекул. Так, для веществ, имеющих полярные ненасыщенные группы — карбонильную, фосфатную, сульфитную и др., выход ионов, образующихся в результате внутримолекулярных группировок, наиболее вероятен. Этот процесс не является специфичным для масс-спектрологии, аналогичные перегруппировки наблюдаются при фотоллизе и действии ионизирующей радиации на вещество. Примером простой перегруппировки иона с нечетным числом электронов в другой ион также с нечетным числом электронов и молекул с четным числом электронов может быть следующая:



Более сложная перегруппировка (двойная) наблюдалась в случае превращения иона с нечетным числом электронов в ион с четным числом электронов и радикал с нечетным числом электронов:



Могут встречаться перегруппировки, захватывающие большие фрагменты молекул. Так, в масс-спектре дейтерированного бутана $\text{C}_3\text{D}_7\text{CH}_3$ были идентифицированы линии ионов C_3HD_6 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{D}_5$, C_2HD_4 , возникающих при 1—2, 1—3, 1—4, 2—3-замещениях дейтерия на водород. Однако общий выход этих ионов был ниже, чем ионов, образующихся при разрыве связей C—C.

Кроме внутримолекулярных перегруппировок возможны межмолекулярные процессы, при которых осколочные ионы присоединяются к нейтральной молекуле. Эти процессы фиксируются по появлению линий в области высоких массовых чисел $\frac{m}{e} > M$.

Обычно перед анализом устанавливают экспериментальным путем схему диссоциации молекул каждого типа и добиваются того, чтобы отношение интенсивности линий осколочных ионов к интенсивности линий молекулярных ионов или ионов с наибольшим выходом, представляло собой величины, характерные для данной молекулы. Иначе говоря, производят градуировку прибора по чистым веществам. В дальнейшем при проведении текущих анализов эти условия должны быть строго воспроизведены. Основным требованием, предъявляемым к прибору, является его стабильность, в частности стабилизация температуры измерения и чувствительности прибора. Обычно градуировка прибора проверяется по стандартному веществу, спектр которого снимается ежедневно.

При обнаружении отклонений производят повторную градуировку прибора по чистым компонентам. В некоторых случаях для уменьшения влияния колебания чувствительности производят определение отношения интенсивности линий анализируемого вещества к интенсивности основной линии вещества, введенного в пробу в качестве внутреннего стандарта.

При анализе сложных смесей необходимым условием является почти полное отсутствие взаимного влияния компонентов, т. е. максимальная независимость прохождения молекул каждого компонента через масс-спектрометр.

Расчет состава смеси по данным градуировки прибора и спектру смеси является наиболее трудоемкой частью работы. Тем не менее при анализе многокомпонентных смесей, например углеводородов, метод анализа по спектрам массы предпочитается методу разгонки.

Для решения вопроса о формуле иона или направлении и механизме реакции часто прибегают к введению изотопов в молекулу. При этом метят участвующий в реакции атом. В качестве метки используют дейтерий, O^{18} , O^{13} , N^{16} и другие стабильные изотопы. Примером может служить изучение реакции гидролиза сложных эфиров.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ХИМИИ ЛИПИДОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

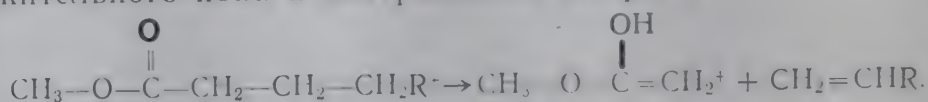
Возможности этого метода для химии жиров и поверхностно-активных веществ можно иллюстрировать следующими примерами [1, 4, 5, 8].

Низкомолекулярные жирные кислоты (рис. 230) обычно идентифицируют по линиям молекулярных ионов и линиям с массовыми числами 17, 18, 45 и 60, соответствующими отрыву групп OH , H_2O , $COOH$ от молекулярных ионов и перегруппировочному иону (начиная с масляной кислоты). В спектрах высокомолеку-

лярных жирных кислот также имеются линии с массовым числом 60. Интенсивность этой линии в масс-спектре стеариновой кислоты составляет 80% от интенсивности основной линии. Отрыв же групп OH и COOH менее вероятен.

Особенностью жирных кислот является необычное возрастание интенсивности линий молекулярных ионов в ряду от валериановой до стеариновой кислот и падение с дальнейшим увеличением длины цепи.

В масс-спектрах метиловых эфиров насыщенных жирных кислот основной пик иона, имеющего максимальный выход, лежит при $\frac{m}{e} = 74$. Он соответствует перегруппировке с образованием положительного иона и нейтрального олефина:



Кроме него имеется линия молекулярного иона в области высоких значений массового числа

при $\frac{m}{e} = M$. Она может быть использована для определения молекулярного веса, а следовательно, и длины цепи эфира насыщенной жирной кислоты. Помимо указанных линий, имеется линия кислотного иона ($\frac{m}{e} = M - 31$) и ряд линий характеризующих осколки

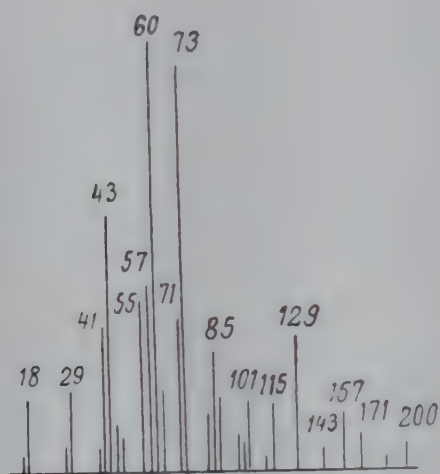
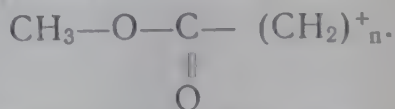


Рис. 230. Масс-спектр лауриновой кислоты



Метиловые эфиры двухосновных кислот отличаются очень слабой линией молекулярного иона, интенсивной линией кислотного

иона ($\frac{m}{e} = M - 31$), рядом линий средней интенсивности с массовыми числами $M - 64$, $M - 73$, $M - 92$, $M - 105$, интенсивных линий при $\frac{m}{e} = 84 + n \cdot 14$, которые отсутствуют в спектрах метиловых эфиров одноосновных кислот.

Метиловые эфиры ненасыщенных кислот дают при ионизации иной набор ионов, чем эфиры насыщенных кислот. Они характеризуются очень интенсивной линией в области высоких значений массового числа, т. е. выход молекулярных ионов достаточно велик. Линии молекулярных ионов могут быть использованы для определения молекулярного веса эфира.

В спектре метилового эфира олеиновой кислоты основная линия имеет массовое число $M = 32$, что связано с потерей молекулярным ионом одной молекулы метанола (рис. 231). Метилловый эфир петрозелиновой кислоты имеет аналогичный спектр. Более того, подобные спектры были получены для соответствующих транс-изомеров. Из сказанного следует, что масс-спектрометрия не может быть использована для непосредственного анализа пространственных и позиционных изомеров.

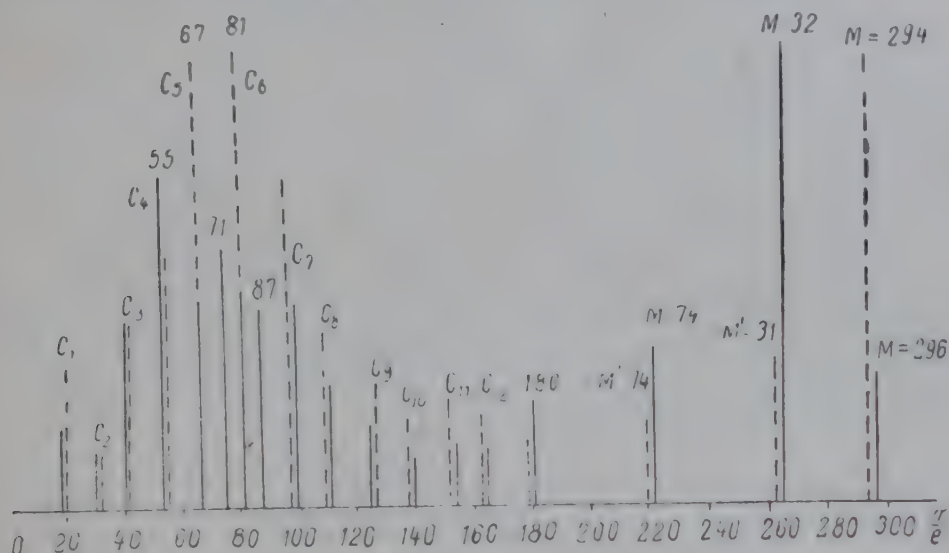


Рис. 231. Масс-спектры метилолеата (сплошные линии) и метиллиолеата (пунктирные линии) [5]

Метиллиолеат имеет основную линию с массовым числом $\frac{m}{e} = 67$ и линии заметной интенсивности с массовыми числами 81 и 95 (см. рис. 231).

В спектре метиллинолената основная линия соответствует иону $C_6H_7^+$ с массовым числом 79.

Дейтерирование ненасыщенных соединений через дейтерогидразин открывает возможности для определения положения двойной связи в цепи. При этом в случае эфиров 9-, 6-октадеценовых кислот были идентифицированы ионы, содержащие дейтерий.

В спектрах дейтерированных метиловых эфиров 9-октадеценовых кислот иону $-CHD-(CH_2)_7-COOCH_3^+$ отвечает линия с массовым числом 172, а иону $-CHD-CHD-(CH_2)_7-COOCH_3^+$ — с массовым числом 187.

В спектрах дейтерированных метиловых эфиров 6-октадеценовых кислот иону $-CHD-(CH_2)_4-COOCH_3^+$ отвечает линия с массовым числом 130, а иону $-CHD-CHD-(CH_2)_4-COOCH_3^+$ с массовым числом 145.

Это значит, что при ионизации дейтерированных производных разрыв связи происходит в месте внедрения дейтерия и дейтери-

рование с применением дейтерогидразина протекает строго по месту двойной связи.

Насыщение двойной связи при гидрировании водородом, содержащим дейтерий, приводит к миграции связи. Поэтому в спектре дейтерированного метилолеата вместо одной линии молекулярного иона ($\frac{m}{e} = 300$) с двумя атомами дейтерия наблюдается ряд линий в интервале массовых чисел от 300 до 330. Чтобы объяснить это явление, нужно предположить, что только шесть атомов водорода не замещаются дейтерием, т. е. предел миграции двойной связи очень широк.

Анализ глицеридов вызывает большие затруднения, наиболее простой путь анализа — перевод в метиловые эфиры.

Первичные жирные спирты имеют в своем спектре слабую линию с массовым числом 31, по-видимому, отвечающую иону $-\text{CH}_2\text{OH}$ (рис. 232). Самому тяжелому иону отвечает линия с $\frac{m}{e} = M-2$. Кроме того, имеются две интенсивные линии с массовыми числами $M-18$ и $M-20$, соответствующие ионам, образующимся при отрыве H_2O , а также H_2O и H_2 от молекулярного иона. Линия $\frac{m}{e} = M - (18 + 28)$ связана с ионом, образованным за счет отрыва от молекулярного иона молекулы воды и этилена.

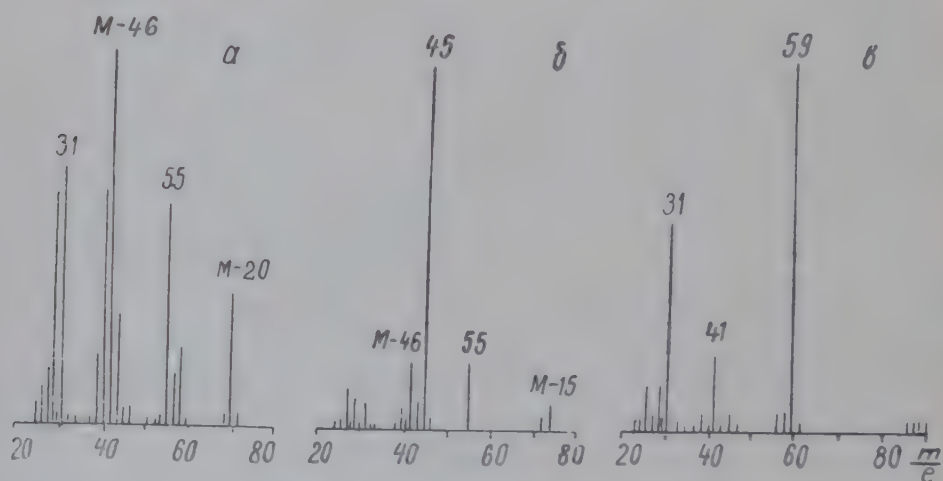


Рис. 232. Масс-спектры спиртов:
а — пентанол-1; б — пентанол-2; в — пентанол-3 [2]

Вторичные спирты характеризуются совокупностью линий с массовыми числами $M-2$, $M-18$, $M-(18+28)$ (см. рис. 232).

Положение гидроксильной группы определяется по массам ионов, образующихся при разрыве связей по обе стороны углеродного атома, содержащего группу OH . У спиртов, имеющих гидроксил во втором положении, получают ионы с массовыми числами 45 и $M-45$.

Стабильность молекулярных ионов соединений с длинной углеводородной цепью увеличивается при введении в цепь устойчивых структур — ароматических ядер. Так, интенсивность линий молекулярных ионов алкилбензолов выше, чем линий алифатических углеводородов того же молекулярного веса. В алкилбензолах всегда диссоциируют наиболее слабые связи боковой цепи. Разрыву α -связи соответствует линия с массовым числом 77 (фенильный ион). Эта линия всегда интенсивна в спектрах алкилбензолов с короткоцепочечными заместителями.

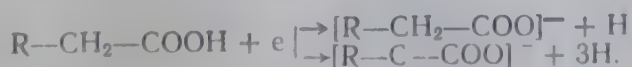
Для заместителей с длинной неразветвленной цепью характерен бензольный ион с $\frac{m}{e} = 78$, образующийся в результате перегруппировки. При наличии α -разветвления в соединениях типа $C_6H_5CH(CH_3)R$ вероятнее диссоциация β -связи с отрывом радикала R от молекулярного иона, так как в их спектрах имеется интенсивная линия с $\frac{m}{e} = 105$. По анализу смесей алкилбензолов имеется обширная литература [7], однако следует отметить, что существенным недостатком метода является невозможность идентификации изомеров полизамещенных алкилбензолов и необходимость установления ароматической природы компонентов другими методами.

Примером применения масс-спектрометрии для количественных определений может служить анализ смеси эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот по линиям молекулярных ионов с массовыми числами 298 (метилстеарат), 296 (метилолеат), 204 (метиллинолеат), 292 (метиллиноленат) [6].

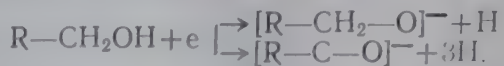
Масс-спектральный анализ был успешно использован для количественного определения состава углеродсодержащих компонентов в отработанном воздухе, получающемся при окислении парафина [10].

При столкновении молекул с электронами могут образоваться отрицательные ионы. Они менее разнообразны, чем положительные, и, как правило, возникают в результате захвата электронов по схеме $AB + e \rightarrow AB^- \rightarrow A + B^-$ или при одновременном образовании положительного и отрицательного иона $AB + e \rightarrow A^+ + B^- + e$. Несмотря на то, что измерение интенсивности потоков отрицательных ионов связано со значительными экспериментальными трудностями, в последние годы были получены масс-спектры отрицательных ионов жирных кислот и спиртов [7, 8].

В спектрах насыщенных кислот ряда $C_{12}-C_{20}$ обнаружено по четыре линии с массовыми числами $M + 1$ (3,5%), M (20%), $M - 1$ (100%), $M - 3$ (5%). Первые линии, по-видимому, связаны с наличием в молекулах изотопа C_{13} , последние две соответствуют ионам, образующимся по схеме



Спектры спиртов ряда C_8-C_{18} состоят из пяти линий с массовыми числами от M до $M-5$ и следующим распределением интенсивности: M (7,3%); $M-1$ (46,5%); $M-2$ (19,9%); $M-3$ (100%); $M-5$ (6,5%). Линии M , $M-2$ обусловлены изотопным эффектом C_{13} . Наиболее интенсивные линии $M-1$ и $M-3$ соответствуют ионам, возникающим по схеме



Из сравнения спектров жирных кислот и спиртов следует, что в первом случае наиболее вероятным является диссоциация молекулы с отрывом одного атома водорода, во втором случае — отщепление водорода в α -положении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлион Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, «Мир», М., 1964.
2. Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия. М., ИЛ, 1957.
3. Юинг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. М., Атомиздат, 1963.
4. O'Connor R. T., J. Amer. Oil Chem. Soc., **41**, 1964, № 4, 4.
5. Hallgren B. O., Ryhage R., Stenhagen E. Acta Chem. Scand., **13**, 1959, 845.
6. Hallgren B. O., Stenhagen E., Ryhage R., Acta Chem. Scand., **11**, 1957, № 6, 1064.
7. Ardenne M., Steinfelder K., Tümmeler R., Zeit. Phys. Chem., **220**, 1962, № 1—2, 105.
8. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М., «Мир», 1963.
9. Масс-спектрометры. Сводный каталог-справочник, М., Оптиприбор, 1966.
10. Маньковская Н. К., Краснова С. И. [и др.]. Маслоб.-жир. пром-сть, 1966, № 9, стр. 21.

ХІ. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО И ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Практические методы спектроскопии в микроволновой и радиочастотной областях спектра, разрабатываемые в последние годы, стали одним из наиболее мощных средств изучения строения материи. Область сверхвысоких частот включает ту часть электромагнитного спектра, которая лежит между далекой инфракрасной областью и обычным радиочастотным диапазоном: 1 мм — 1 м ($3 \cdot 10^6$ — 30 МГц). Эта область частот связана с изменением энергии магнитного поля электронов и ядер молекулы. В первом случае это явление носит название электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), во втором — ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Заряженные электроны и некоторые ядра, составляющие молекулу, находятся в непрерывном вращательном движении вокруг своей оси, интенсивность которого характеризуется величиной собственного механического момента количества движения (спина). Движущаяся заряженная частица, обладающая спином, создает собственное магнитное поле, которое определяется величиной магнитного момента (μ).

Сущность магнитного резонанса состоит во взаимодействии энергии собственного магнитного поля частицы с энергией внешнего высокочастотного электромагнитного поля. Это взаимодействие можно представить следующим образом: заряженная частица (электрон, ядро), обладающая спином, а следовательно, и магнитным моментом, находясь в постоянном магнитном поле напряженности H_0 , будет вращаться вокруг направления вектора напряженности ($\vec{H}_0$) с определенной частотой ν_0 (рис. 233).

Если такую систему поместить в переменное электромагнитное поле так, чтобы магнитная составляющая этого поля $\vec{H}_1$ была перпендикулярна $\vec{H}_0$, то при определенной частоте переменного электромагнитного поля, совпадающей с ν_0 , будет происходить

пересекания вектора магнитного момента частицы вследствие поглощения энергии поля частицей при возникновении резонанса. Таким образом, возникновение магнитного резонанса возможно при:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0, \quad (37)$$

где γ — гиромагнитное отношение, характеризующее связь между механическим и магнитным моментами заряженной частицы.

Численно

$$\gamma = \frac{1}{2c} \frac{e}{m} g,$$

где c — скорость света;

e — заряд частицы;

m — масса частицы;

g — константа, характеризующая квантовое состояние частицы.

$$\text{Таким образом } \nu_0 = \frac{1}{4\pi c} \frac{e}{m} g H_0 = \frac{\mu}{h} g H_0, \quad (38)$$

где $\mu = \frac{eh}{4\pi mc}$ — магнитный момент заряженной частицы;
 h — постоянная Планка.

Из формулы (37) видно, что резонанс можно получить двумя способами: либо меняя ν_0 при постоянном H_0 , либо варьируя H_0 при фиксированном ν_0 . На практике обычно пользуются вторым способом.

Формула (38) говорит с тем, что выбор напряженности постоянного магнитного поля и частоты переменного магнитного поля определяются значениями магнитного момента частицы (μ), который в свою очередь зависит от массы частицы. Поэтому спектры ЭПР наблюдаются при $H_0 \approx 3000$ э и $\nu_0 \approx 10^4$ Мгц, спектры ЯМР (протона) наблюдаются при значениях H_0 в пределах 10 000—14 000 э и $\nu_0 \approx 10$ —100 Мгц.

Каждый магнитный спектрометр состоит из следующих основных частей [1]: 1) генератора электромагнитных колебаний со стабилизированными частотой и питанием и контролем частоты и мощности; 2) стеклянной ячейки цилиндрической формы для образца, помещенной между полюсами



Рис. 233. Элементарный магнитный резонанс [1]

магнита; 3) детектирующего (приемного) устройства; 4) усилительного и регистрирующего устройства (осциллограф, самописец); 5) источника постоянного магнитного поля; 6) устройства для изменения напряженности постоянного магнитного поля.

Ячейка с веществом помещается между полюсами постоянного магнита таким образом, чтобы действующие на вещество статическое и электромагнитное поля были взаимно перпендикулярны. Для образца выбирают такое место в резонаторе, где радиочастотное магнитное поле — максимальное, а электрическое — минимальное.

В процессе измерений частота генератора, возбуждающего электромагнитные колебания в резонаторе, остается постоянной, осциллограф же и самописец регистрируют развертку сигнала магнитного резонанса в зависимости от напряженности постоянного магнитного поля. Выбор таких условий эксперимента вызван тем, что изучение изменения энергии магнитного поля частицы от частоты электромагнитных колебаний при постоянной напряженности статического магнитного поля (первый способ) вызвало бы трудности, связанные с необходимостью сохранения мощности генератора при изменении генерируемой частоты.

Существует два типа магнитных спектрометров, в которых резонансное поглощение изучается по изменению мощности, проходящей через ячейку с веществом и отраженной от нее.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС [1—4]

Обязательным условием возникновения ЭПР является наличие у молекул исследуемого вещества неспаренного электрона, т. е. электрона, магнитный момент которого был бы некомпенсирован магнитными моментами других электронов молекулы. Магнитные моменты электронов могут быть некомпенсированы только в том случае, если в атомах или ионах соответствующего вещества есть незаполненные электронные оболочки. Такие вещества называются парамагнитными. Парамагнитные свойства присущи ионным кристаллам, содержащим элементы переходных групп (группы железа, редких земель, актиниды), так как только атомы этих элементов сохраняют в процессе кристаллообразования недостроенные электронные оболочки. Органические соединения в нормальном состоянии не являются парамагнитными, но под действием ультрафиолетового, рентгеновского или еще более жесткого γ -излучения всегда можно нарушить спаренность электронов и сделать любое вещество парамагнитным. Молекулы, в которых есть по крайней мере один неспаренный электрон, называются свободными радикалами [1, 2].

Изучение именно этих объектов и является сейчас одной из важнейших областей применения ЭПР. ЭПР наблюдается в твердых телах, жидкостях, газах и растворах.

Положение линии (сигнала) ЭПР определяется значением фактора спектроскопического расщепления g (формула 38), который является одной из важнейших характеристик явления. Для свободного электрона $g = 2,0023$. Электроны в химических соединениях не являются свободными, и величина их g -фактора отличается от величины g -фактора свободного электрона. Но для обычных органических свободных радикалов, содержащих лишь атомы C, H, N, O, g -фактор близок к его значению для свободного электрона. Отклонение g -фактора на величину, большую $\pm 0,003$, указывает на присутствие в системе тяжелых атомов и на локализацию электрона около них. Например, в случае локализации электрона около атома серы $g = 2,024$. Таким образом, положение сигнала ЭПР дает сведения о наличии в исследуемом веществе тяжелых атомов (S, Fe) и о характере связи электрона с этими атомами.

Другим путем подхода к исследованию свойств парамагнитных частиц является изучение формы сигнала ЭПР. Ширина линии ЭПР определяется взаимодействием между магнитным моментом неспаренного электрона и окружающими электронными полями, обусловленными остовом молекулы или решеткой твердого тела. Чем больше это взаимодействие, тем шире линия. Кроме того, уширение линии может быть вызвано влиянием неоднородного магнитного поля всех остальных неспаренных электронов образца.

Обменное взаимодействие между неспаренными электронами приводит к сужению линии ЭПР. Именно благодаря такому взаимодействию у твердых стабильных ароматических свободных радикалов наблюдаются очень узкие линии ЭПР (полуширина линии 2 э). Линии ЭПР сужаются не только при обменном взаимодействии, но и при достаточно быстрой трансляции, т. е. делокализации электрона по многим центрам. Это обстоятельство имеет важное значение для интерпретации спектров ЭПР биологических объектов [4].

В спектрах ЭПР часто наблюдается вместо одного сигнала совокупность сигналов (сверхтонкая структура). Это явление обусловлено взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядер, входящих в состав частиц. Число компонентов сверхтонкой структуры, величина расщепления, распределение интенсивности между компонентами и ширина линий позволяют сделать вывод о деталях химического строения, о распределении неспаренного электрона между атомами внутри частицы, об электронной структуре атома с данным магнитным ядром, а также о взаимодействии частицы с окружающей средой [3].

Изучение сверхтонкой структуры дает ценную информацию о природе и свойствах свободных радикалов, являющихся промежуточными продуктами многих реакций органической, биологической и радиационной химии. ЭПР-спектрометры способны обнаруживать в образце содержание свободных радикалов в количестве

10^{-12} — 10^{-13} моля в промежутки времени менее 100 *мксек*. Возможность наблюдения столь кратковременных процессов очень важна при исследовании кинетики реакций. При этом ЭПР-спектрометр используется как аналитический прибор для измерения концентрации свободных радикалов в промежуточных продуктах реакции [4].

Наибольшее количество работ, выполненных с использованием метода ЭПР, посвящено явлениям, происходящим при облучении вещества. Если подвергнуть действию ионизирующего излучения высокой энергии твердое органическое вещество, такое как белок, полипептид или полимер, то почти всегда образуются свободные радикалы. Стабильность этих радикалов зависит от решетки, в которой они образуются. Часто они существуют в течение нескольких лет. Анализ спектров таких свободных радикалов дает возможность установить, в какой части молекулы происходит стабилизация свободных радикалов. Таким образом, спектры ЭПР дают информацию о законах, управляющих химическими превращениями в твердой фазе.

Метод ЭПР обладает достаточной чувствительностью и избирательностью для непосредственного наблюдения свободных радикалов.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС [3, 4, 5, 6]

В отличие от ЭПР явление ЯМР свойственно молекулам со скомпенсированными магнитными моментами электронов, т. е. диамагнитным веществам. Наиболее интенсивные сигналы ЯМР дают ядра H^1 , F^{19} , P^{31} . Труднее получить сигналы от ядер C^{13} , Si^{29} , N^{15} и совсем не дают сигнала ЯМР ядра O^{16} , C^{12} . Способность ядер давать сигналы ЯМР определяется значениями их механических моментов количества движения (спинов) и соответствующих им магнитных моментов. Ядра атомов O^{16} и C^{12} не имеют собственного механического момента количества движений, т. е. их спин, а следовательно, и магнитный момент равны нулю.

Изолированному ядру в спектре ЯМР соответствует одна резонансная линия. В реальных системах явление ЯМР усложнено взаимодействием момента ядра с магнитными моментами ядер и электронов других атомов той же самой молекулы и окружающих ее молекул.

В твердых телах каждое из ядер испытывает действие магнитного поля соседних ядер, величина которого зависит от их взаимного фиксированного расположения, поэтому разные ядра находятся под влиянием не только внешнего магнитного поля H_0 , но и под влиянием внутреннего поля. Вследствие этого резонанс будет наблюдаться в некотором интервале значений напряженности магнитного поля, что приводит к уширению резонансной линии в спектре ЯМР.

В жидкости все молекулы находятся в постоянном тепловом движении, поэтому поля, создаваемые ядрами соседних молекул, усредняются, и напряженность магнитного поля внутри образца определяется лишь экранированием данного ядра электронной оболочкой и взаимодействием ядер одной молекулы. Линии в спектрах жидкостей будут узкими.

Эффект экранирования для ядер, расположенных в разных частях молекулы, может быть различным, а следовательно, будет различной и напряженность внешнего магнитного поля в соответствующих точках. Поэтому для одних и тех же ядер, расположенных в разных частях молекулы, сигналы ЯМР будут отличаться. Такое смещение сигнала называется химическим сдвигом (σ). Величину химического сдвига измеряют в миллионных долях (м. д.) напряженности поля по отношению к сигналу эталонного вещества и вычисляют по формуле

$$\sigma = \frac{H_0 - H_r}{H_r} \cdot 10^{-6},$$

где H_0 и H_r — резонансные значения напряженности внешнего магнитного поля для эталонного и исследуемого вещества при фиксированном значении частоты переменного поля.

Положение резонансной линии исследуемого вещества в шкале химических сдвигов, т. е. расстояние между этой линией и сигналом от эталонного вещества, связано с окружением, в котором находится ядро в молекуле. Ядра разных молекул, имеющие одинаковое окружение, характеризуются узкой областью в шкале химических сдвигов. Каждое ядро молекулы вносит вклад в интенсивность соответствующей резонансной линии, так что изучение распределения интенсивности позволяет установить относительное число эквивалентных ядер. Наконец, анализ тонкой структуры спектра ЯМР дает вполне определенные сведения о ближайших соседях. Расстояние между линиями тонкой структуры не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, это расщепление вызвано взаимодействием ядерных спинов соседних атомов через их электронные оболочки (спин-спиновое взаимодействие).

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ В ХИМИИ ЛИПИДОВ

Различие в ширине линий в ЯМР-спектрах твердых и жидких тел позволяет получить сведения о соотношении твердой и жидкой фаз одного вещества и смеси веществ. В частности метод ЯМР применяется для определения соотношения жидкой и твер-

дой фазы в шортингах, маргарине и шоколаде [8]. Твердая фаза дает широкую линию поглощения, а жидкая — узкую (рис. 234). По отношению их площадей можно определить соотношение фаз. Если в жире, кроме жидкой и твердой фракций, есть вода, то вводят поправку на содержание воды в жидкой фазе, определив содержание воды или жидкой фазы при температуре застывания одного из компонентов [7]. Этим же методом можно определять маслячность отдельных семян без их разрушения, что является очень перспективным при проведении селекции масличных культур [10].

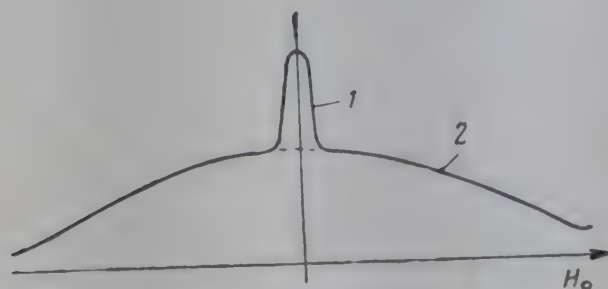


Рис. 234. Сигналы жидкой (1) и твердой (2) фазы [8]

Спектры ЯМР высокого разрешения используются для изучения строения молекул. Наиболее широко были изучены органические соединения, так как протоны, составляющие основную часть ядер этих молекул, дают наиболее интенсивные сигналы ЯМР, в то время как сигналы от ядер O^{16} и C^{12} отсутствуют. На рис. 235 приведены значения химических сдвигов протонов различных групп СН [9]. Сигналы ЯМР насыщенных углеводородов

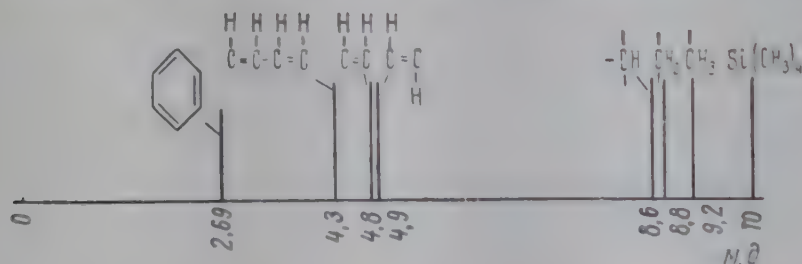


Рис. 235. Химические сдвиги для протонов различных СН-групп (сигнал от тетраметилсилана принят за 10 м. д. поля)

лежат при достаточно высоких значениях магнитных полей. Химические сдвиги сигналов от протонов групп CH_3 , CH_2 , CH почти постоянны (в пределах ошибок опыта) для большого числа соединений. Сигналы обычно состоят из одиночных пиков, что говорит о незначительном спин-спиновом взаимодействии магнитных моментов протонов этих групп. Смещение протонного сигнала от этиленовых атомов водорода в сторону более слабого поля гово-

риг об уменьшении экранирования этих протонов. Спин-спиновое взаимодействие таких протонов несколько больше, и поэтому сигналы ЯМР их часто состоят из двух или трех пиков. Сопряжение этиленовых связей приводит к еще большему сдвигу в сторону слабых пиков. Еще большее смещение резонансных пиков бензола обусловлено интенсивным круговым движением π -электронов ароматического кольца, индуцированным внешним магнитным полем.

При изучении протонного магнитного резонанса атома водорода, присоединенного к углеродному атому, рядом с которым есть заместители, была обнаружена зависимость между значениями химических сдвигов и электроотрицательностью заместителей. Из рис. 236 видно, что чем больше электроотрицательности галоида (йод), т. е. чем больше экранирование протона, тем

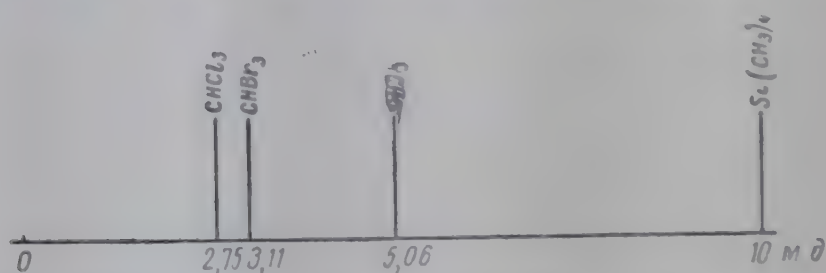


Рис. 236. Зависимость химических сдвигов для протонов CH-группы от электроотрицательности присоединенного к ней атома (сигнал от тетраметилсилана принят за 10 м. д. поля)

больше смещение сигнала ЯМР в сторону больших полей. При увеличении же числа заместителей одинаковой электроотрицательности происходит смещение сигнала протонов в сторону меньших полей (рис. 237).

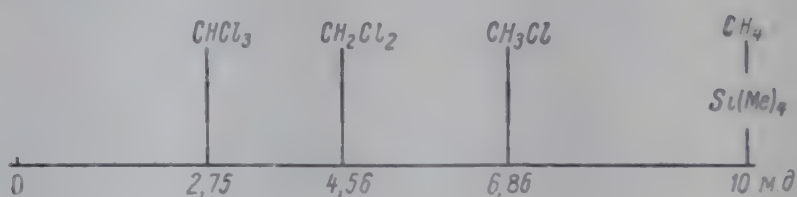


Рис. 237. Зависимость химических сдвигов для протонов CH-групп от числа заместителей (сигнал от тетраметилсилана принят за 10 м. д. поля)

На рис. 238, а—г приведены ЯМР-спектры некоторых жирных кислот и метиловых эфиров жирных кислот. Из анализа спектров следует, что по соотношению интенсивностей линий, отвечающих протонам групп $\alpha\text{-CH}_2$ и $(\text{CH}_2)_n$, можно определить длину цепи; наличие сигналов — 4.1 м. д. и — 1.55 м. д. говорит о присутствии в молекуле этиленовой связи и оксиранового кольца.

соответственно, сопряжение этиленовых связей характеризуется линией — 4,6 м. д.; очень интенсивная линия — 2,32 м. д. связана с метоксигруппой.

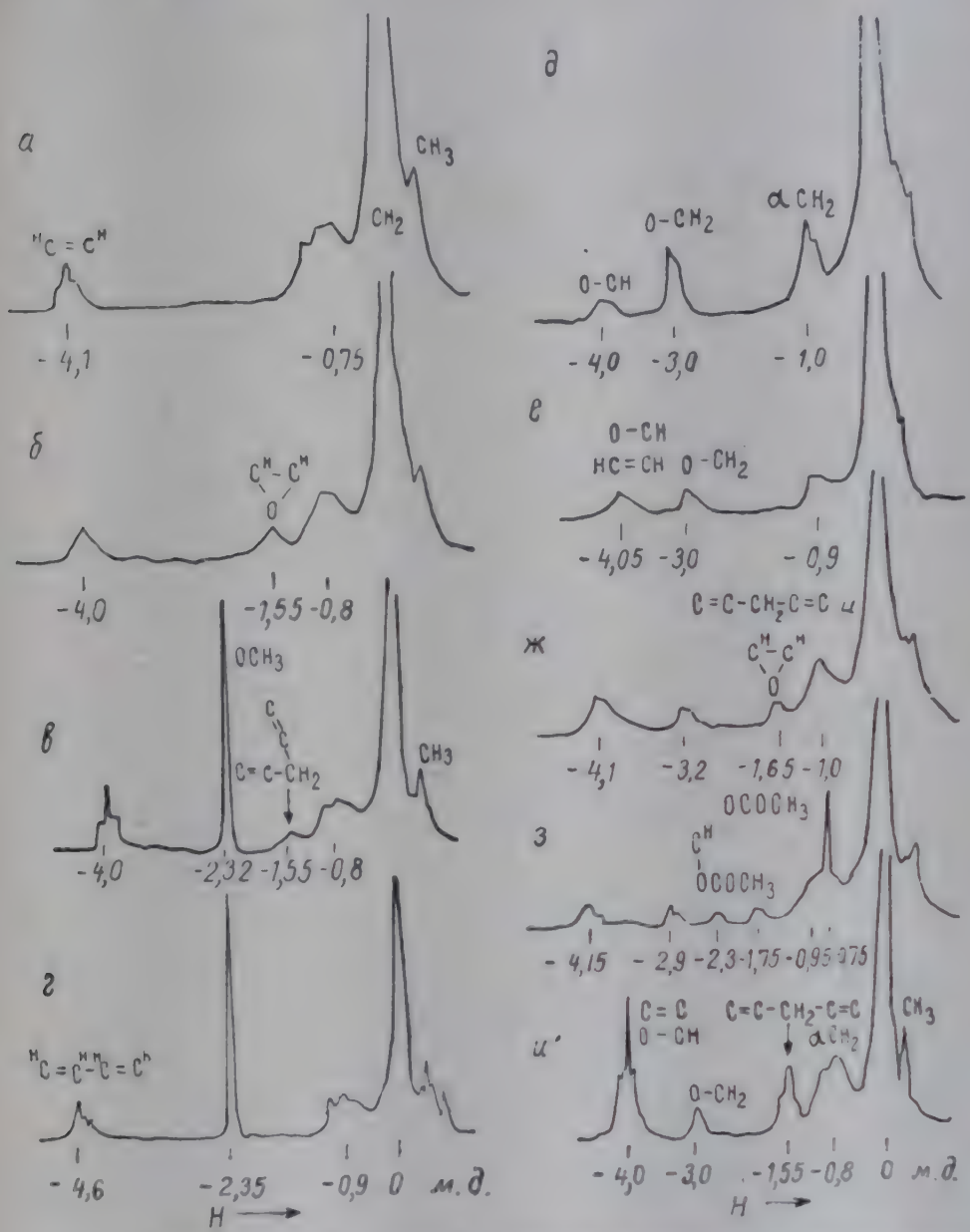


Рис. 238. ЯМР — спектры растворов некоторых жирных кислот, сложных эфиров и масел в хлороформе:

а — олеиновая кислота; б — 12, 13-эпоксистолеиновая кислота; в — метил-линолеат; г — 10, 12-метилоктадиеноат; д — кокосовое масло; е — масло какао; ж — верноеиновое масло; з — ацетилированное верноеиновое масло; и — льняное масло [5]

Методом ЯМР был исследован ряд растительных масел (см. рис. 238, д—и. В спектрах масел имеется линия — 3,0 м. д., которая отвечает протонам —О—CH₂—группы глицеридного остатка молекулы жира и может быть принята за эталонный сигнал от четырех протонов. Сравнивая ее интегральную интенсивность

с интегральной интенсивностью других линий, можно определить число водородных атомов в разных группах. Однако не всегда удастся однозначно интерпретировать спектры масел, так как

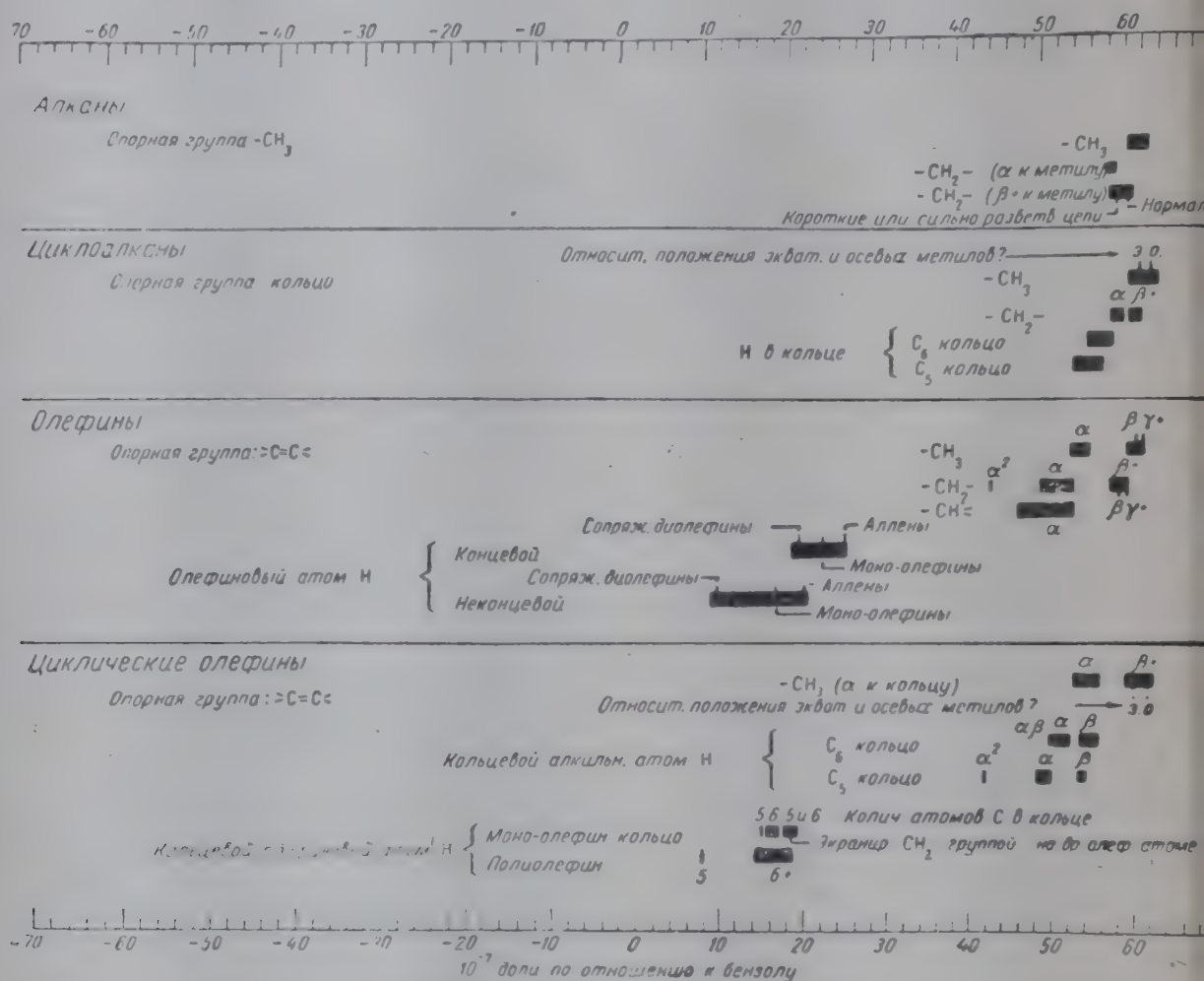


Рис. 239. Химические сдвиги протонного резонанса для алканов и олефинов [6]

сигнал от протонов $-\text{O}-\text{CH}-$ глицеридного остатка почти совпадает с сигналом от протонов олефиновой группы, а сигнал от протонов метиленовой группы, находящейся в α -положении к двойной связи, совпадает с сигналом от протонов эпокси-группы.

На рис. 239–242 приведены значения химических сдвигов отдельных классов органических соединений [9], пользуясь которыми, можно анализировать методом ЯМР соединения с еще неустановленной структурой.

Сигнал ЯМР молекулы, находящейся в жидкости, меняется под влиянием окружающих молекул, которые могут принадлежать как тому же самому веществу (чистая жидкость), так и другому соединению — растворителю. Как правило, положение резонансного сигнала зависит от концентрации.

Влияние окружающих молекул можно определить путем экстраполяции к бесконечному разведению. Это влияние обусловлено различной магнитной восприимчивостью растворенного вещества и растворителя. Под магнитной восприимчивостью понимают способность вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле.

Вторым фактором, влияющим на химический сдвиг, является взаимодействие молекул растворенного вещества между собой или

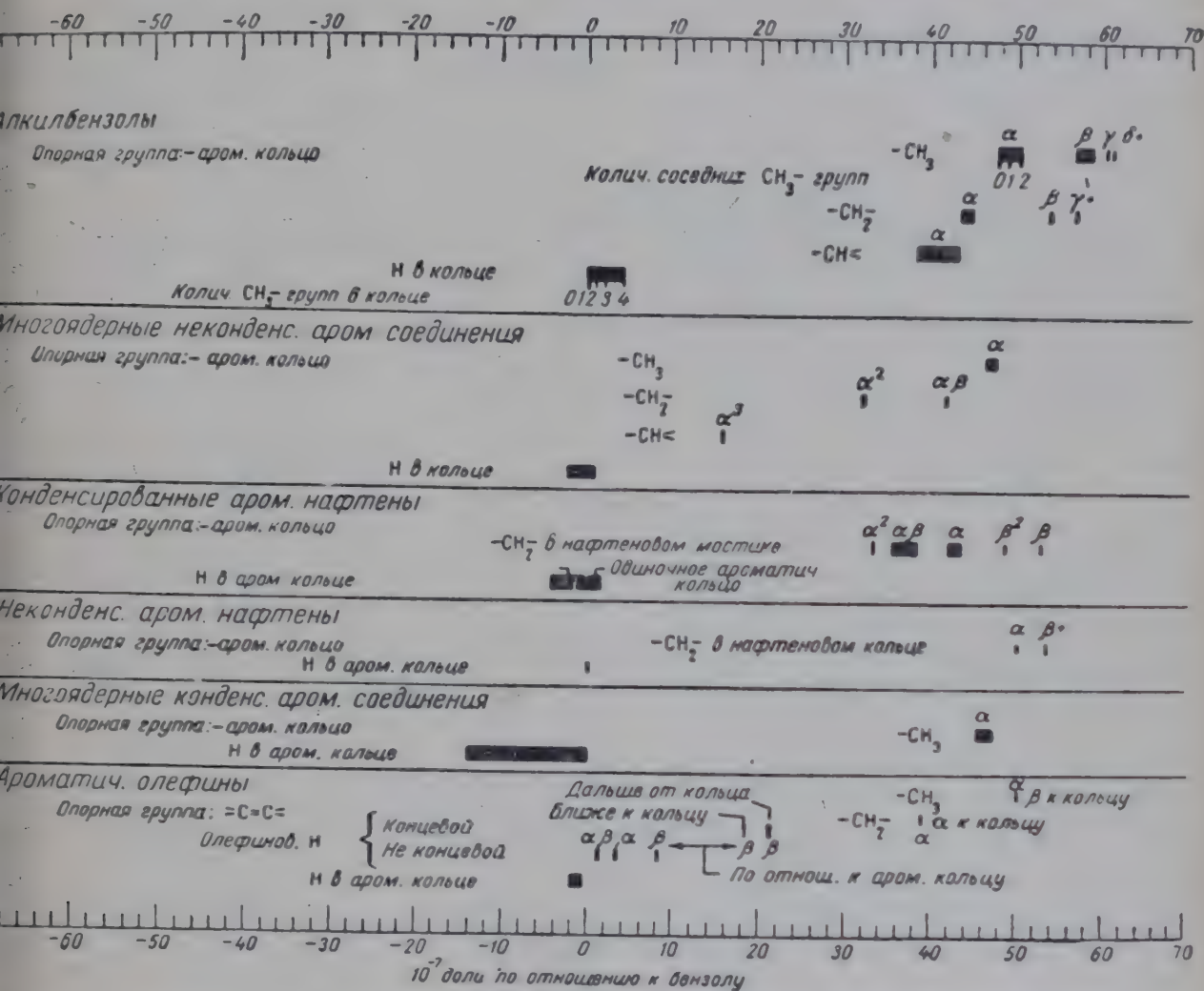


Рис. 240. Химические сдвиги протонного резонанса для ароматических соединений [6]

молекул растворенного вещества и растворителя. Это взаимодействие обуславливается ван-дер-ваальсовыми силами (дисперсионными, индукционными и поляризационными) и силами водородной связи. Водородная связь приводит к особенно резкому химическому сдвигу протонного сигнала от групп OH , NH по отношению к сигналу от неассоциированных групп OH и NH .

ЯМР-спектры позволяют изучать таутомерные равновесия. Преимущество данного метода перед химическими методами

исследования таутомерного равновесия состоит в отсутствии непосредственного химического воздействия на вещество, которое бы могло нарушить таутомерное равновесие. Сравнение интенсивностей сигналов протонов одинаковых групп позволяет определить относительные концентрации таутомеров. Так, например, сравнение интенсивностей сигналов CH_3 (I) и CH_3 (II)

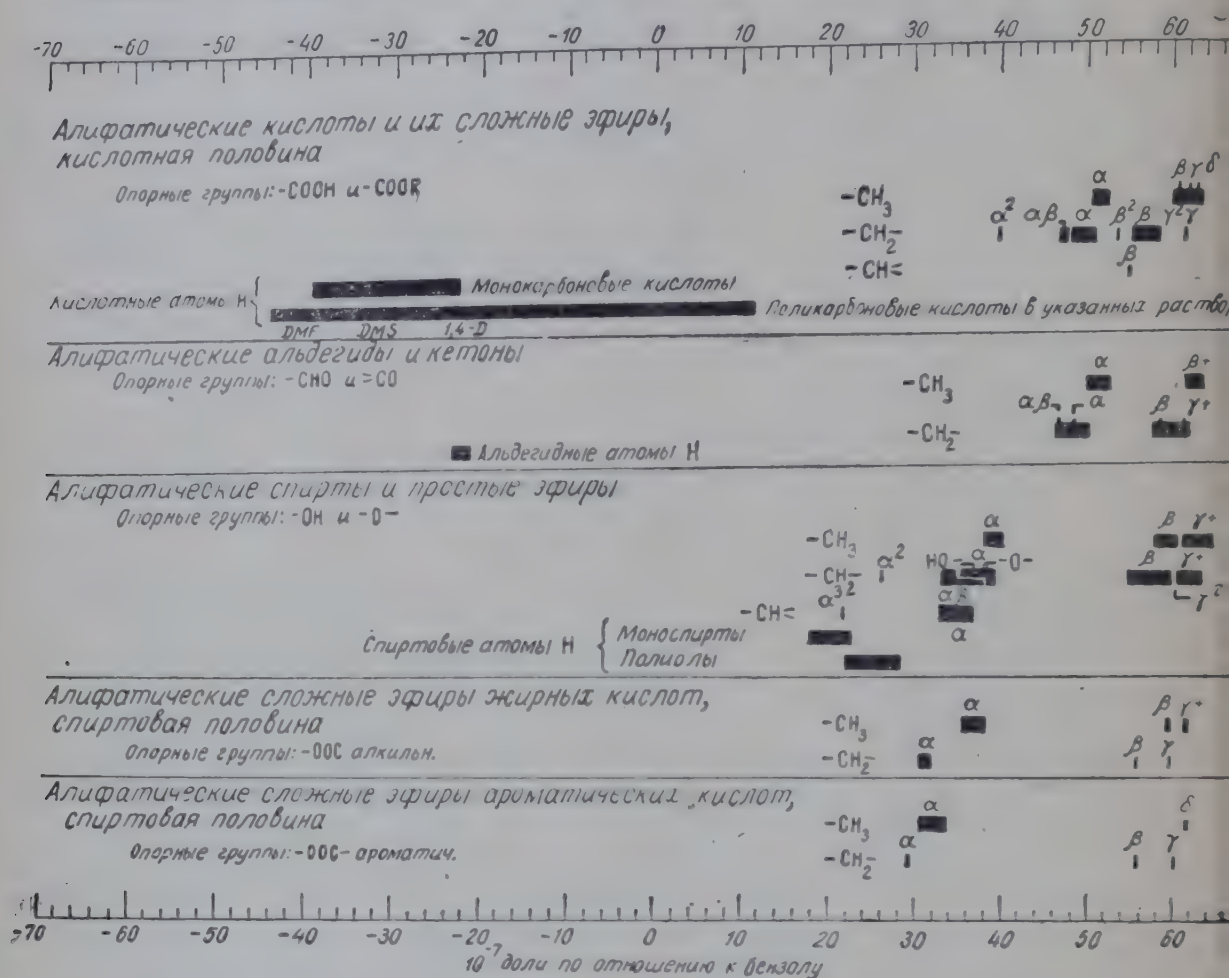


Рис. 241. Химические сдвиги протонного резонанса для кислородсодержащих алифатических соединений [6]

позволяет оценить концентрации кетонного и энольного таутомера в ацетилацетоне (рис. 243).

Из сказанного выше следует, что химические сдвиги, интенсивность линий и их тонкая структура могут служить для идентификации молекул и выяснения их строения, изучения некоторых меж- и внутримолекулярных взаимодействий (влияние растворителей, водородная связь, таутомерные превращения), так же как и характеристические частоты, интенсивность и тонкая структура полос в колебательных спектрах молекул.

НЕКОТОРЫЕ ПРИЕМЫ АНАЛИЗА ПО СПЕКТРАМ ЯМР

Достоинствами метода ЯМР является быстрота получения спектров и малое количество вещества, необходимое для анализа (0,01—0,3 мл). Вместе с тем следует отметить, что ЯМР-спектрометры достаточно сложны и еще недостаточно стабильны, чтобы можно было устойчиво прокалибровать магнитное поле. Поэтому вместе с каждым образцом снимают спектр эталона, который дает

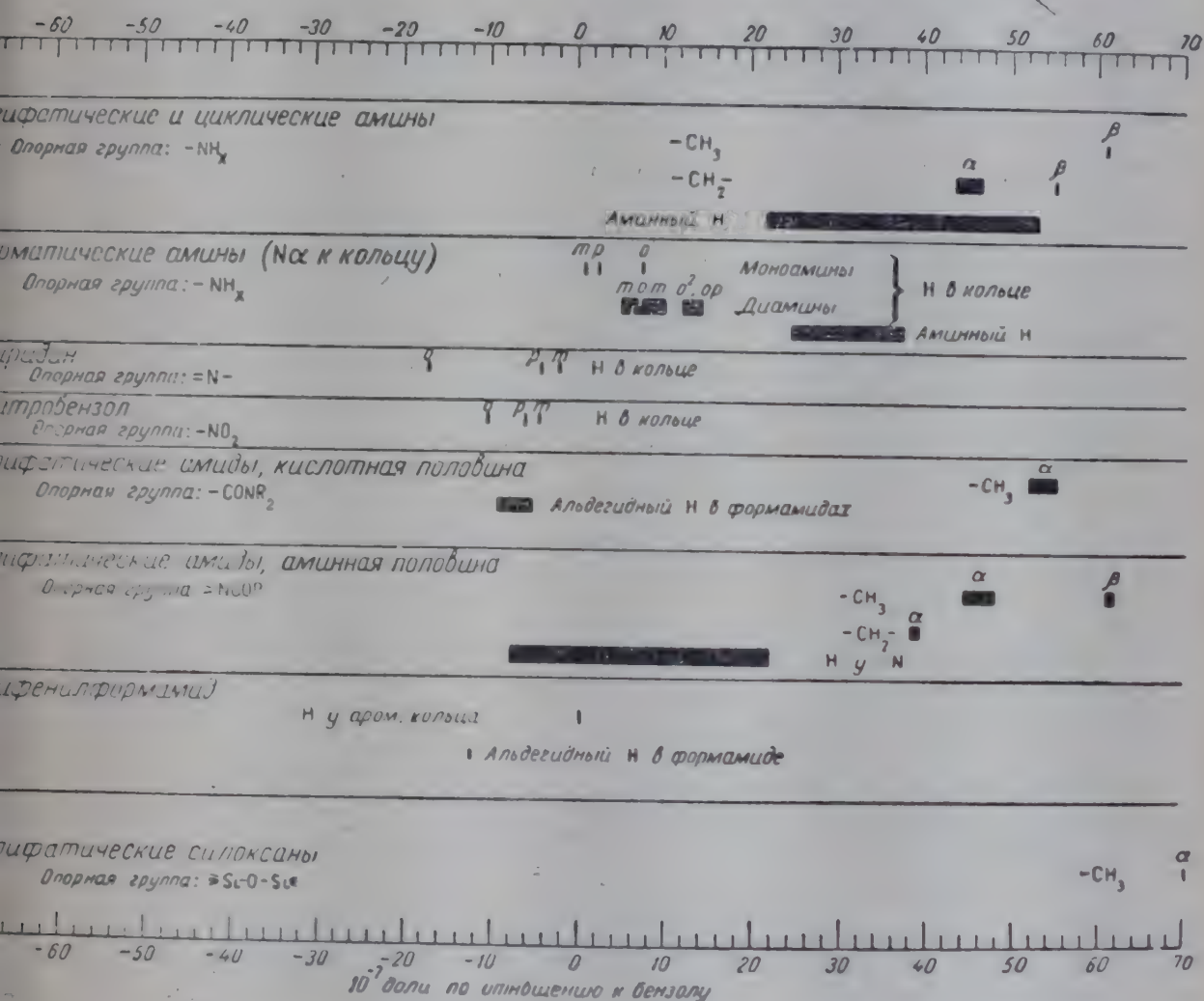


Рис. 242. Химические сдвиги протонного резонанса для азотистых соединений и соединений кремния [6]

точку отсчета для определения положения сигналов ЯМР. Эталоны могут быть внешними и внутренними. Внешним эталон является тогда, когда он помещен вне объема образца, например в капиллярную трубку, которую затем опускают в ампулу с образцом. Внутренний эталон вводится непосредственно в образец и выбирается так, чтобы он не оказывал никаких дополнительных воздействий на образец. При работе с растворами вну-

трений эталон подбирается так, чтобы его резонансные пики сдвигались в ту же сторону и с той же скоростью, что и резонансные пики образца при изменении природы растворителя.

В качестве эталонных веществ для ЯМР используются соединения (бензол, вода, циклогексан, CHCl_3 , тетраметилсилан), имеющие в своих молекулах одинаковые протоны (рис. 244).

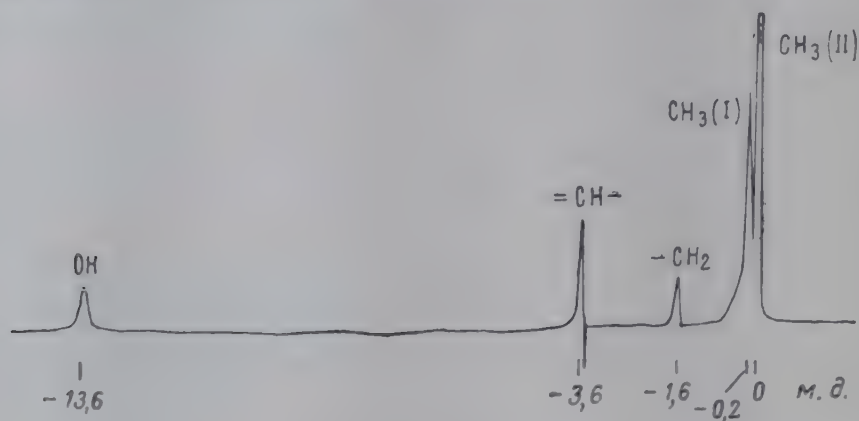


Рис. 243. Спектр протонного резонанса чистого ацетона [5]

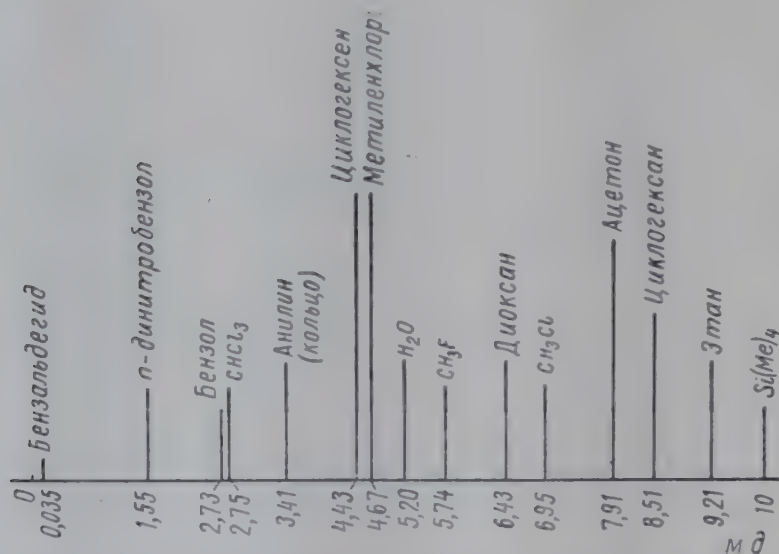


Рис. 244. Химические сдвиги протонных сигналов жидкостей, используемых в качестве эталонов и растворителей (сигнал от тетраметилсилана принят за 10 м. д. поля)

Чаще всего значения химических сдвигов определяют либо по отношению к воде как внешнему эталону, либо по отношению к тетраметилсилану или бензолу как внутренним эталонам.

Порядок работы с эталонами состоит в следующем: сначала образец исследуется для определения относительного расположения резонансных пиков, затем он исследуется снова после вве-

дения эталона для определения положения пиков по отношению к сигналу эталона.

К недостаткам метода ЯМР высокого разрешения можно отнести возможность анализировать только жидкие образцы (чистые жидкости и растворы).

Растворители по возможности не должны содержать протонов (CCl_4 , CS_2 , CDCl_3 , тяжелый ацетон, трифторуксусная кислота) или сигналы от протонов растворителя и исследуемого вещества должны отстоять друг от друга на достаточном расстоянии, т. е. химические сдвиги у них должны быть разными. Влияние растворителя на резонансные пики обнаруживается при изучении образца в нескольких разных по своей природе растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М., Физматгиз, 1961.
 2. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. Д., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, Изд-во Сибирского отделения АН СССР, 1962.
 3. Скрипов Ф. И. Курс лекций по радиоспектроскопии. Изд-во ЛГУ, 1964.
 4. ЯМР- и ЭПР-спектроскопия. Под ред. Л. Л. Декабруна, М., «Мир», 1964.
 5. Поул Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., ИЛ, 1962.
 6. Чемберлен Н. Ф. Определение молекулярной структуры при помощи магнитного резонанса ядер водорода. Успехи химии, т. 28, 1959, № 11, стр. 1353.
 7. Hallan J. W. J. Amer. Oil Chem. Soc., **41**, 1964, № 9, 4.
 8. Charman D., Richards R. E., Jorke R. W. J. Amer. Oil Chem. Soc., **37**, 1960, № 5, 243.
 9. Применение спектроскопии в химии. Под ред. В. Веста, М., ИЛ, 1959.
 10. Беликов И. Ф., Сазоненко М. К. ДАН СССР, **167**, № 1, 1966, 225.
-

XII. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Одним из методов контроля химических и химико-технологических процессов в пищевой и, в частности, масло-жировой промышленности является рентгеноструктурный анализ.

В химии и технологии жиров рентгеноструктурный анализ может быть использован для изучения кристаллической и молекулярной структуры веществ, определения длины углеродной цепи ряда соединений, идентификации индивидуальных соединений, качественного и количественного определения их простейших (бинарных) смесей, и, наконец, для контроля полиморфных превращений в ходе технологического процесса. Последнее особенно важно, так как товарные достоинства твердых пищевых жиров во многом зависят от того, в каком соотношении между собой находятся полиморфные разновидности глицеридов, входящих в состав жира. Не менее существенную роль играет полиморфизм и в производстве мыла, особенно туалетного, так как пластические свойства мыла, его пенообразующая способность и другие важные характеристики зависят от соотношения входящих в его состав полиморфных разновидностей солей жирных кислот.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ КРИСТАЛЛОВ И ОСОБЕННОСТЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ С ДЛИННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПЬЮ [1, 2]

Большинство встречающихся в природе твердых веществ имеет кристаллическое строение. В кристаллическом теле, в отличие от аморфного, атомы, ионы или молекулы располагаются в определенном порядке, который периодически повторяется в трех направлениях (рис. 245). Такое закономерное расположение атомов или ионов в кристалле характеризуется понятием «пространствен-

ная решетка»; молекулярные кристаллические образования, в отличие от атомных и ионных, называют не решетками, а структурами.

Кристаллические вещества подразделяются на монокристаллы и поликристаллы. Если монокристалл имеет значительный, доступный непосредственным измерениям, размер и правильное ограничение, то поликристалл представляет собой конгломерат мелких кристалликов — кристаллитов, имеющих неправильное ограничение, определяющееся случайными условиями соприкосновения с соседними кристаллитами, образующимися при затвердевании расплава. Расположение же атомов, ионов или молекул в пространственной решетке подчиняется для монокристаллов и поликристаллов одинаковым закономерностям.

Для характеристики пространственной решетки кристалла обычно выбирают наименьшую часть ее в виде такой простейшей фигуры (элементарная ячейка), повторяя которую в трех направлениях можно построить всю решетку.

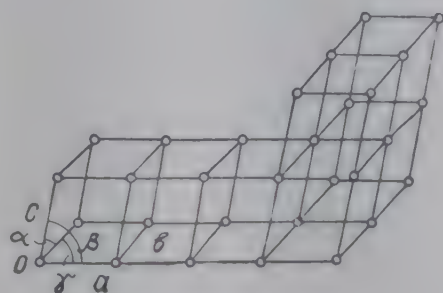


Рис. 245. Пространственная кристаллическая решетка

Элементарная ячейка в общем случае имеет форму косоугольного параллелепипеда с ребрами a , b , c и углами $\alpha = \angle bc$; $\beta = \angle ca$; $\gamma = \angle ab$ (см. рис. 245). Шесть величин a , b , c , α , β , γ называют параметрами элементарной ячейки (решетки). Отрезки a , b , c называют основными периодами повторяемости (идентичности) решетки, или осевыми единицами. Углы α , β и γ называют осевыми углами.

Параметры элементарной ячейки однозначно характеризуют любую кристаллическую структуру.

В пространственной кристаллической решетке через отдельные группы атомов (узлы) можно провести бесчисленным множеством способов ряды параллельных равноотстоящих узловых плоскостей (плоских сеток решетки), структурно тождественных между собой (рис. 246).

Каждое семейство таких плоскостей характеризуется тремя целыми простыми числами (h, k, l) , называемыми индексами плоскости и связанными со способом выбора системы координат [39]. Расстояние d между двумя соседними параллельными плоскостями ($P_1''N$ на рис. 246) называется межплоскостным расстоянием. Таким образом, каждому семейству узловых плоскостей

присуще определенное межплоскостное расстояние. В свою очередь, каждая индивидуальная кристаллическая структура характеризуется присущей ей одной совокупностью межплоскостных расстояний.

Пространственная кристаллическая структура органических соединений построена из молекул, связанных между собой силами межмолекулярного взаимодействия (водородная связь, дипольный момент, силы Ван-дер-Ваальса и т. д.).

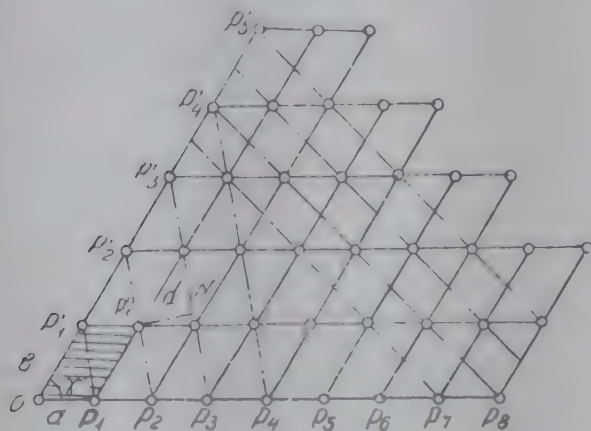


Рис. 246. Узловые плоскости кристаллической решетки (проекции в плоскости чертежа)

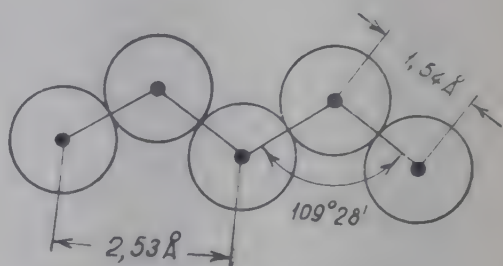


Рис. 247. Плоский зигзаг углеродной цепи

Считается доказанным, что в молекулах с длинными алифатическими цепями атомы углерода расположены в вершинах плоского зигзага. При длине связи С—С, равной $1,54 \text{ \AA}$, и валентном угле С—С—С, равном $109^\circ 28'$ (тетраэдрический угол), период повторяемости вдоль цепи (длина зигзага) должен составлять $2,53 \text{ \AA}$ (рис. 247).

При кристаллизации углеродные цепи располагаются параллельно друг другу своими продольными осями, образуя слои, разделенные плоскостями концевых групп.

В тех случаях, когда одна из концевых групп активна и способна образовать водородную или иную прочную межмолекулярную связь, возникают так называемые бимолекулярные слои. Это имеет место у таких соединений, как спирты, жирные кислоты, мыла и т. п. При отсутствии активных концевых групп (например, у углеводов) образуются мономолекулярные слои. Весьма своеобразна кристаллизация глицеридов, приводящая к образованию структур с цепью одинарной, двойной и тройной длины (под цепью здесь подразумевается кислотный радикал)¹.

Кристаллические структуры алифатических соединений целесообразно описывать системой координат, в которой плоскостям

¹ Все указанные структуры подробно рассмотрены ниже.

метильных групп, разделяющим слои, можно приписать индексы (001).

Расстояния между плоскостями (001) называются большими межплоскостными расстояниями (интервалами) кристаллической структуры и обозначаются d_{001} . Если ось углеродной цепи наклонена к плоскости слоя под углом φ , то большой интервал d_{001} связан с измеренным вдоль оси расстоянием L между плоскостями (001) уравнением

$$d_{001} = L \sin \varphi.$$

В тех случаях, когда ось углеродной цепи нормальна к плоскости (001), $d_{001} = L$.

Характер кристаллизации соединений с длинной углеродной цепью схематически показан на рис. 248.

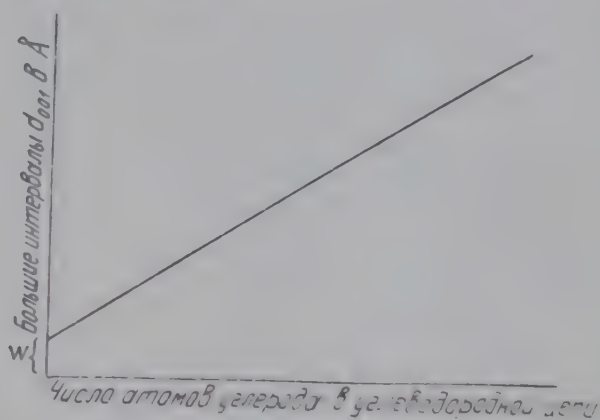
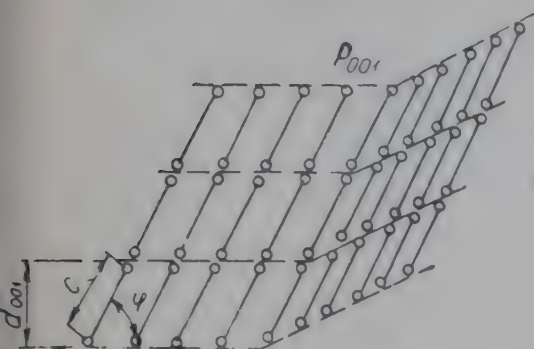


Рис. 248. Схема кристаллизации соединений с длинной углеродной цепью. Кружками обозначены концевые метильные группы углеродных цепей.

Рис. 249. Зависимость большого интервала от числа атомов углерода в цепи.

W — вклад концевых групп в величину большого интервала.

Если члены гомологического ряда находятся в сравнимой кристаллической форме, зависимость большого интервала от числа углеродных атомов в цепи выражается прямой, идущей под определенным углом к оси абсцисс. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, является мерой вклада концевых групп, лежащих в плоскостях (001), в величину большого интервала (рис. 249). Сказанное справедливо для углеводородов, спиртов, жирных кислот, мыл, а в ряде случаев и для глицеридов.

Линейная зависимость позволяет рассчитать для членов гомологического ряда, находящихся в сравнимой кристаллической форме, угол φ по формуле

$$\sin \varphi = \frac{\Delta d_{001}}{1.27},$$

где Δd_{001} — прирост большого интервала, отвечающий удлинению цепи на одну группу CH_2 ;

1,27 Å — максимальный прирост в направлении оси цепи, характеризующий нормальность цепей к плоскости слоя.

Наряду с большим интервалом, измеряемым десятками ангстрем, кристаллическая структура рассматриваемых соединений характеризуется определенной совокупностью малых интервалов (межплоскостных расстояний), связанных с боковыми расстояниями между углеродными цепями. Значения малых интервалов не превышают 4—5 Å.

В отличие от большого интервала, малые интервалы не претерпевают изменений при переходе от одного члена гомологического ряда в данной полиморфной форме к другому. Это явление, характерное для соединений алифатического ряда, объясняется неизменностью упаковки геометрически сходных молекул и называется гомологическим изоморфизмом. Таким образом, идентичность малых интервалов служит основанием для того, чтобы отнести исследуемые соединения к одному и тому же гомологическому ряду в определенной полиморфной форме.

Определение больших и малых интервалов лежит в основе изучения кристаллической структуры и полиморфизма соединений с длинной углеродной цепью.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧАХ И ИХ ДИФРАКЦИИ

ПРИРОДА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

По своей природе рентгеновские лучи представляют разновидность электромагнитных волн, к числу которых принадлежат также радиоволны, световые лучи, гамма-лучи и другие лучи электромагнитного спектра. Наряду с гамма-излучением радиоактивных изотопов рентгеновские лучи образуют наиболее коротковолновую его часть. Именно малой длиной волны обуславливаются специфические особенности рентгеновского излучения. Длины волн, применяемых в практике рентгеноструктурного анализа лучей, лежат в интервале от 0,5 до 2 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см}$).

Источником рентгеновских лучей служит рентгеновская трубка — высоковакуумный стеклянный баллон с двумя впаянными электродами — анодом и катодом. Электроны, испускаемые раскаленным катодом, ускоряются в поле, создаваемом приложенным к электродам высоким напряжением, и резко тормозятся на аноде

трубки. При этом кинетическая энергия электронов трансформируется в тепловую энергию и в энергию рентгеновского излучения — возникает рентгеновский спектр, характерный для металла, из которого изготовлено зеркало (тормозящая поверхность) анода.

Излучение, генерируемое любой рентгеновской трубкой, характеризуется двумя самостоятельными накладывающимися один на другой спектрами — сплошным (непрерывным) и линейчатым (рис. 250). Характер сплошного спектра зависит от напряжения, приложенного к трубке. Волновой состав лучей линейчатого спектра зависит исключительно от материала анода. Эти лучи называются характеристическими и располагаются в спектре отдельными сериями.

Лучи наиболее коротковолновой К-серии (табл. 139) являются и наиболее интенсивными. Длинноволновые L- и М-серии легко поглощаются материалом окон стандартных трубок и поэтому не регистрируются на рентгенограммах.

В рентгеноструктурном анализе поликристаллических объектов используют характеристическое K_{α} -излучение как наиболее интенсивное. K_{β} -излучение оказывается при этом помехой, усложняя анализируемую картину и ничего не добавляя к данным, получаемым при использовании K_{α} -излучения. Поэтому на практике

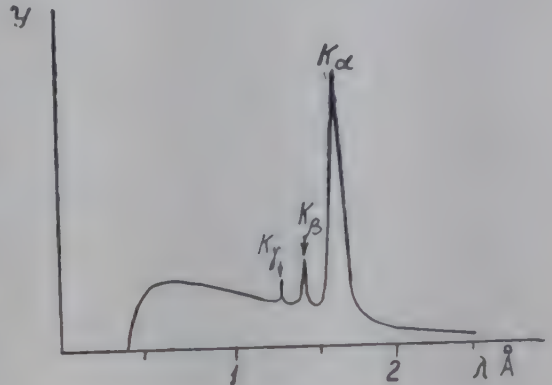


Рис. 250. Схематическое изображение рентгеновского спектра трубки с медным анодом

Таблица 139

Анод трубки		Линия			Оптимальное напряжение на трубке в кв
Элемент	Порядковый номер	K _α	K _β		
		длина волны λ в Å	длина волны λ в Å	относительная интенсивность *	
Cr	24	2,2909	2,08479	21	20—25
Mn	25	2,1031	1,91016	22	
Fe	26	1,9373	1,75654	18	
Co	27	1,7902	1,62073	19	25
Ni	28	1,6591	1,50008	17	
Cu	29	1,5418	1,39217	16	25—30

* Интенсивность K_{α} -линий принята за 100.

обычно применяют селективно поглощающие фильтры, пропускающие K_{α} -излучение без заметного ослабления и в то же время ослабляющие K_{β} -излучение и наиболее коротковолновую часть белого спектра в 6—7 раз. Таким поглощением обладает элемент с менделеевским числом на единицу меньшим, чем у материала анода рентгеновской трубки. Фильтры, применяемые для поглощения K_{β} -излучения, приведены в табл. 140.

Т а б л и ц а 140

Анод трубки		Фильтр		
Элемент	Порядко- вый номер	Элемент	Количество в мг/см ²	Толщина фильтра в мк
Cr	24	V	3	5
Mn	25	Cr	4	5
Fe	26	Mn	4	5
Co	27	Fe	5	6
Ni	28	Co	5	6
Cu	29	Ni	6	7

В качестве материала для фильтра может применяться как поглощающее излучение вещество, так и его соединения. Например, для фильтрования (монокроматизации) излучения меди используют никелевую фольгу толщиной 0,007 мм; для фильтрования излучения хрома используют V_2O_5 , который в виде тонкого порошка наносится на клейкую бумагу из расчета 7 мг/см², и т. д.

Наиболее употребительными при изучении органических кристаллов являются аноды с медным зеркалом ($\lambda_{K_{\gamma}} = 1.5418 \text{ \AA}$). Однако при исследовании соединений с очень большой элементарной ячейкой, в частности при фотографической регистрации спектров больших интервалов длинноцепочечных алифатических соединений, иногда оказывается целесообразным применять излучение с большей длиной волны.

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Дифракцией рентгеновских лучей называется явление закономерного их отклонения от первоначального направления без изменения длины волны при прохождении через вещество.

В соответствии с упрощенной теорией дифракции рентгеновских лучей, рассматривающей кристалл в качестве трехмерной дифракционной решетки, монокроматический пучок отражается от данного семейства узловых плоскостей по обычным законам зеркального отражения (рис. 251). Отражение это, однако, в отличие

от отражения световых лучей, происходит лишь в том случае, если угол между падающим лучом и узловой плоскостью решетки

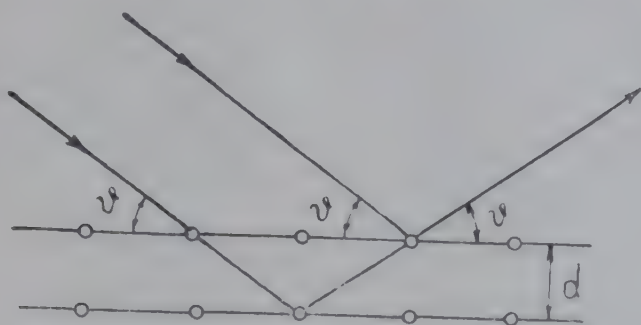


Рис. 251. Отражение рентгеновских лучей от узловых плоскостей (по упрощенной теории Брэгга)

(структуры) удовлетворяет условию, выраженному основной формулой рентгеноструктурного анализа (формула Вульфа — Брэгга):

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n — целое число, называемое порядком отражения;

λ — длина волны используемого излучения;

d — межплоскостное расстояние, отвечающее данной системе узловых плоскостей решетки (структуры);

θ — угол, образованный падающим лучом и системой отражающих плоскостей (брэгговский угол, или угол скольжения).

Любая регистрирующая аппаратура позволяет определить угол θ , после чего нетрудно рассчитать межплоскостное расстояние

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Определение межплоскостных расстояний в кристалле методом дифракции рентгеновских лучей лежит в основе рентгеноструктурного анализа. Наряду с этим общая картина дифракции позволяет судить о характере структуры вещества (аморфная, кристаллическая) и степени дисперсности и следить за соответствующими превращениями веществ.

При фотографическом методе регистрации на рентгеновской пленке возникают дифракционные линии, конфигурация которых зависит от геометрических условий пересечения лучей с пленкой (окружность, дуга, отрезок кривой, отрезок прямой). Сплошные равномерно зачерненные дифракционные линии получаются на рентгенограмме лишь в том случае, если размеры кристаллитов или порошка органических кристаллов не превышают 5–6 μ . В противном случае линии становятся прерывистыми и распадаются на отдельные точечные рефлексы, каждый из которых отве-

чает отражению от плоскости (hkl) отдельного кристаллита или пылинки. Наличие темных пятнышек на равномерно зачерненной дифракционной линии свидетельствует о присутствии «крупных» частиц в мелкодисперсной фазе. Чем меньше структурная упорядоченность (кристалличность) вещества, тем более размытыми (диффузными) оказываются дифракционные линии, вырождающиеся при размере кристаллических областей менее чем $0,01 \mu$ в так называемые диффузные гало. Подобная картина интерпретируется как характеристика аморфного состояния вещества.

МЕТОДИКА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ С ДЛИННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПЬЮ

ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Фотографический метод регистрации рентгеновских спектров основан на свойстве рентгеновских лучей вызывать в фотографических эмульсиях фотохимические процессы.

Аппаратура

Для получения и использования рентгеновских лучей при фотографическом методе регистрации используется настольная рентгеновская установка УРС-55а (рис. 252), состоящая из двух агрегатов: пульта управления с феррорезонансным стабилизатором и блокировочным устройством и высоковольтного трансформатора с рентгеновской трубкой БСВ-2.

Рекомендуемые устройства для фотографической регистрации рентгеновских спектров — цилиндрические камеры РКД и РКУ-114М позволяют снимать поликристаллические образцы в виде тонких цилиндров или небольших пластинок.

Камера для исследования поликристаллов РКД (рис. 253) имеет цилиндрический светонепроницаемый корпус 1, укрепленный на подставке 7 с тремя установочными винтами 6. Внутренний расчетный диаметр корпуса равен $57,3 \text{ мм}$. Корпус камеры закрыт с обеих сторон крышками — глухой 3 и съемной 11. На глухой крышке находится механизм крепления, центрировки и вращения цилиндрических образцов. На съемной крышке помещен держатель плоских образцов 10, заменяемый заглушкой при исследовании цилиндрических образцов.

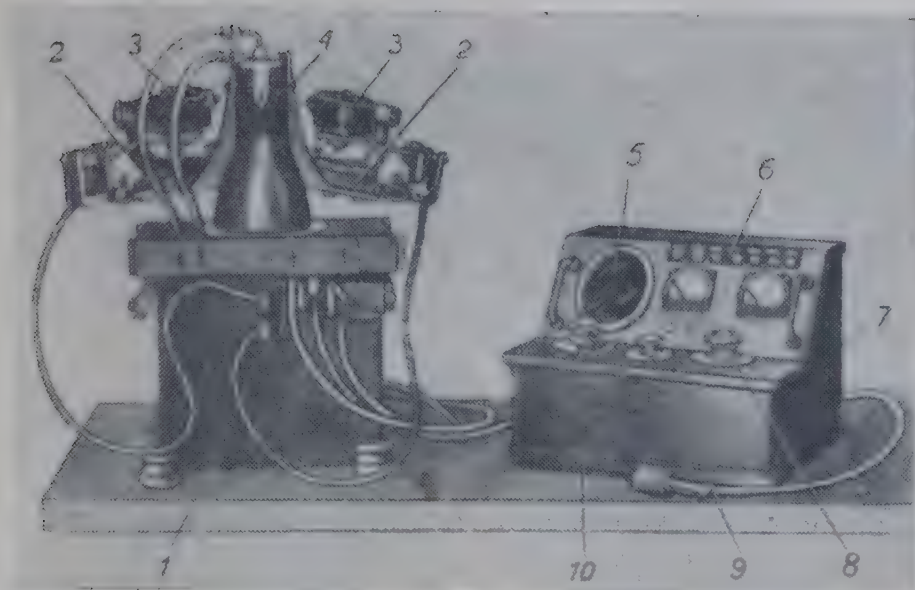


Рис. 252. Установка для рентгеноструктурного анализа УРС-55а:
 1 — защитный кожух высоковольтного трансформатора; 2 — столики для камер; 3 — рентгеновские камеры; 4 — рентгеновская трубка; 5 — часы экспозиции; 6 — щиток с сигнальными лампами; 7 — пульт управления; 8 — коммутатор высокого напряжения; 9 — реостат накала трубки; 10 — коммутатор напряжения сети

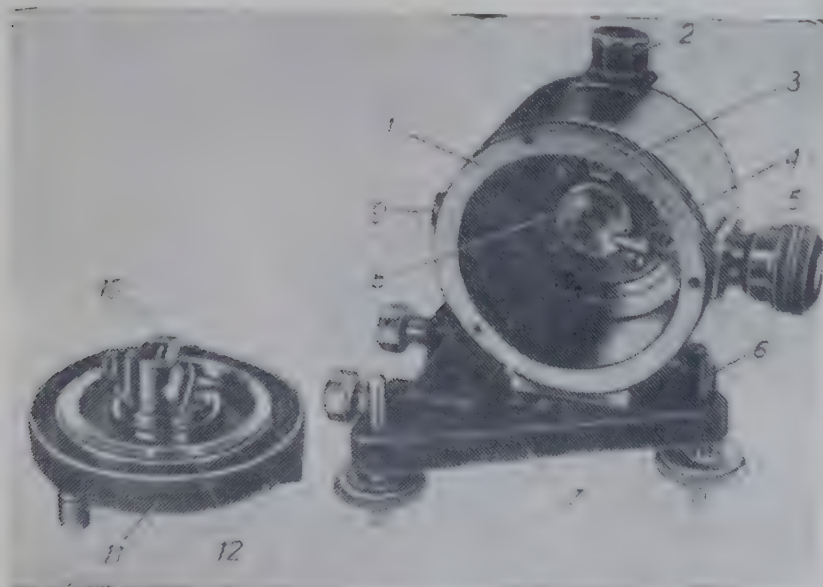


Рис. 253. Камера для исследования поликристаллов РКД:
 1 — корпус камеры; 2 — центрирующее устройство; 3 — глухая крышка; 4 — коллиматор; 5 — колпачок; 6 — установочный винт; 7 — подставка; 8 — железный диск; 9 — втулка ловушки; 10 — держатель плоских образцов; 11 — съемная крышка; 12 — пружинное кольцо

Исследуемый образец помещается на железном диске 8, который с помощью центрирующего устройства 2 может перемещаться по поверхности магнитного столика. Ось вращения столика строго совмещена с геометрической осью камеры. Столик может быть приведен во вращение мотором малой мощности, например мотором СД-2.

Рентгеновская пленка в виде полосы шириной 30 мм поджимается пружинными кольцами 12 крышек камеры к внутренней поверхности корпуса. Лучи в камеру попадают через коллиматор 4 с входным отверстием диаметром 1,5 мм и сменной диафрагмой. Диаметр сменных диафрагм 0,7; 1,0; 1,5 мм. На передний конец втулки коллиматора надевается колпачок 5 с отверстием, заклеиваемым черной бумагой или монохроматизирующим

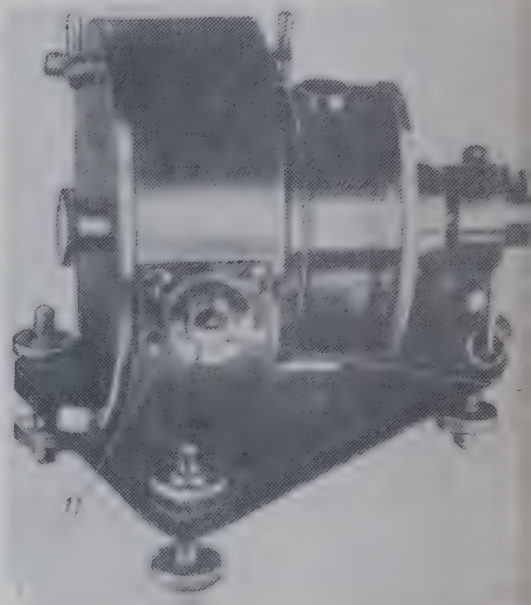
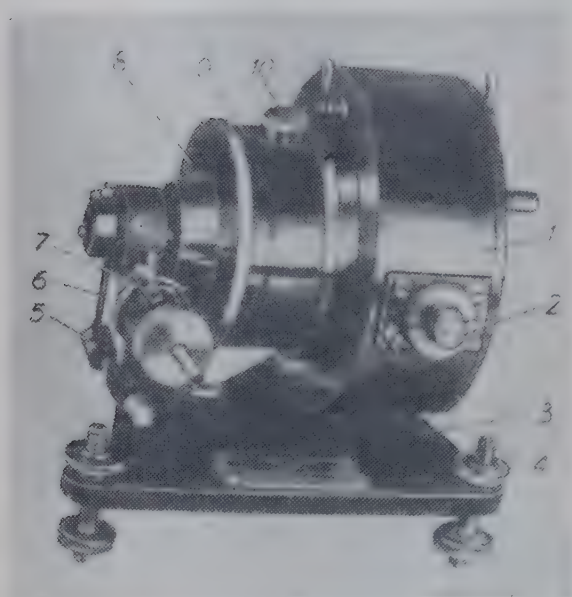


Рис. 254. Камера для исследования поликристаллов и монокристаллов РКУ-114М: 1 — корпус камеры; 2 — колпачок; 3 — основание камеры; 4 — установочный винт; 5 — пружина; 6 — поводок; 7 — кулачок; 8 — втулка корпуса; 9 — лимб; 10 — заглушка; 11 — гайка; 12 — коллиматор

фильтром. Против коллиматора в корпусе камеры имеется втулка 9, в которую может вставляться длинная трубка — ловушка первичного пучка рентгеновских лучей. Втулка имеет смотровое окошко с флуоресцирующим экраном, закрываемым во время съемки защитным колпачком.

Универсальная камера РКУ-114М (рис. 254) приспособлена для работы как с монокристаллами, так и с поликристаллами. Она отличается от описанной выше камеры РКД рядом конструктивных особенностей, в частности бóльшим диаметром и наличием механизма качания образца. Номинальный расчетный диаметр камеры РКУ-114М равен 114,6 мм.

Светонепроницаемый корпус 1 камеры укреплен на основании 3 с тремя установочными винтами 4. Цилиндрические образцы помещаются в специальном держателе, который может вращаться в подшипниках втулки 8, связанной с корпусом камеры. Центрирование образца осуществляется торцовым ключом через отверстие втулки, закрываемое во время съемки заглушкой 10. Контролировать точность центровки можно, наблюдая за образцом через коллиматор или при помощи оптической трубки, устанавливаемой вместо коллиматора.

Держатель цилиндрических образцов легко может быть заменен держателем плоских образцов. В этом держателе нет необходимости центрировать образец перед съемкой, так как устройство держателя обеспечивает совпадение исследуемой плоскости с осью цилиндрической поверхности корпуса. С держателем образца связан лимб 9 с градусными делениями. Цилиндрические образцы могут быть приведены во вращение через червячную передачу электродвигателем, укрепленным на основании камеры (на рис. 254 не показан).

Качание плоских образцов осуществляется поводком 6, который при помощи пружины 5 поджимается зубом специального профиля к одному из трех сменных кулачков 7, рассчитанных на углы качания 5, 10, 15°.

Рентгеновская пленка в виде полоски шириной 35 мм располагается непосредственно на внутренней цилиндрической поверхности корпуса камеры и прижимается специальными разрезными пружинами, закрепленными в корпусе и крышке камеры.

Первичный пучок рентгеновских лучей вырезается коллиматором 12 с двумя сменными диафрагмами. Имеется набор трех пар диафрагм: с цилиндрическим отверстием диаметром 0,7 и 1,0 мм и со щелевым отверстием — $0,5 \times 2$ мм. Коллиматор закрепляется в гнезде гайкой 11.

С целью уменьшения общей вуали первичный пучок сразу же за образцом перехватывается ловушкой. Ловушка представляет собой длинный полый цилиндр, вставляемый в камеру навстречу коллиматору. За отверстием ловушки находится флуоресцирующий экран, позволяющий наводить камеру на рентгеновские лучи и следить за наводкой и образцом во время съемки. Снаружи на ловушку надевается колпачок 2, перекрывающий первичный пучок.

В качестве фотографического материала для регистрации рентгеновских спектров используется рентгеновская пленка типа «РТ» (техническая).

Определение больших интервалов кристаллической структуры

Сущность метода. Характер кристаллизации соединений с длинными углеродными цепями приводит к тому, что образец, слегка прижатый к плоской поверхности (стеклянная пластинка),

оказывается идеально ориентированным для получения отражения от плоскостей концевых групп (001). Такая же картина наблюдается при затвердевании образца, расплавленного в тонком слое на поверхности стеклянной пластинки.

Рентгенограммы больших интервалов подготовленного таким способом образца снимают методом плоского кристалла. Метод иллюстрируется рис. 255. Узкий пучок рентгеновских лучей, вырезанный двумя щелевыми диафрагмами (Д), падает на образец (К), который раскачивается с помощью кулачкового механизма в пределах от 0 до $+15^\circ$. Отражения, возникающие под углами ϑ_1 , ϑ_2 и т. д., отвечающими основному уравнению рентгеноструктурного анализа, фиксируются на изогнутой по радиусу кассеты рентгеновской пленке (П) в виде равноотстоящих поперечных линий. По окончании экспозиции образец поворачивают на 180° по отношению к первоначальному нулевому положению

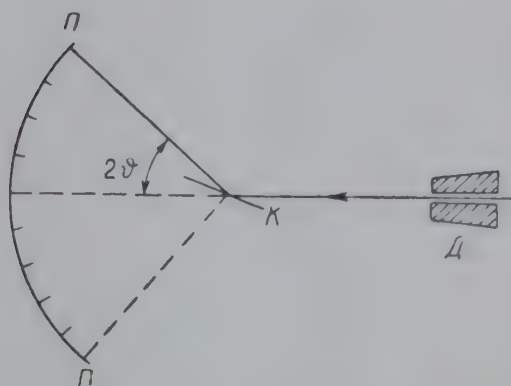


Рис. 255. Схема получения рентгенограмм больших интервалов

и повторяют экспозицию в интервале углов от 0 до -15° . Измерение расстояний между симметричными относительно первичного пучка линиями позволяет рассчитать большой интервал кристаллической структуры изучаемого вещества.

Регистрирующая аппаратура.

Для съемки рентгенограмм больших интервалов методом плоского кристалла может быть использована камера РКУ-114М с держателем плоского образца и щелевыми диафрагмами коллиматора. Входную диафрагму за-

клеивают селективно поглощающим фильтром (см. табл. 140), ловушку удаляют. При использовании медного антикатада и величине большого интервала до $60 \text{ \AA}$ возможна регистрация третьего и более высоких порядков отражения от плоскостей (001). Использование хромового антикатада при величине большого интервала до $70 \text{ \AA}$ позволяет получить отражения до второго порядка включительно.

Приготовление образца. Кристаллы или порошок притираются в виде тонкого ($0,05\text{--}0,1 \text{ мм}$) и ровного слоя к поверхности стеклянной пластинки размером $9 \times 12 \text{ мм}$ другой стеклянной пластинкой.

Запрессовывание соединений с низкой температурой плавления производится на металлическом или стеклянном столике, охлаждаемом льдом или углекислотой. В тех случаях, когда изучается кристаллическая структура вещества, возникающая при охлаждении расплава, над запрессованным слоем проводят на-

гретым фарфоровым шпателем, после чего расплавленному слою дают затвердеть.

Установка камеры и образца. Установка камеры заключается в совмещении оси коллиматора с осью пучка рентгеновских лучей, выходящих из окошка рентгеновской трубки. Это осуществляется следующим образом.

Из камеры извлекают держатель плоского образца, а коллиматор освобождают от диафрагм. Камеру устанавливают на держателе коллиматором вплотную к свинцовому тубусу окошка рентгеновской трубки. На трубку подают максимальное высокое напряжение при минимальном анодном токе. Перемещая камеру (при незакрепленных подпятниках держателя) в боковом направлении и установочными винтами — в вертикальном, добиваются появления светового пятна (след первичного пучка) на флуоресцирующем экране, находящемся за отверстием ловушки. Световое пятно выводят на центр экрана и закрепляют подпятники и установочные винты камеры.

Далее вставляют в тубус коллиматора щелевые диафрагмы (наружная диафрагма должна быть заклеена черной бумагой или монохроматизирующим фильтром) и еще раз уточняют наводку (изображение щели должно быть ярким, отчетливым и находиться в центре флуоресцирующего экрана).

Держатель с укрепленным в нем образцом помещают в камеру и фиксируют его положение зажимом.

Полоску рентгеновской пленки размером 35×100 мм с пробитым в центре отверстием диаметром чуть более 3 мм закладывают в камеру с предварительно извлеченной ловушкой так, чтобы это отверстие совпало с отверстием для ловушки, а край пленки зашел под пружинное кольцо. Далее вставляют ловушку и закрывают камеру крышкой. Выводят червяк механизма вращения образца из зацепления с червячным колесом, закрепляют на его оси кулачок, отвечающий выбранному интервалу колебаний $\Delta\theta$ (5, 10 или 15°), и вводят зуб поводка в углубление кулачка. Поводок поджимается к кулачку пружиной.

Устанавливают образец в верхнее «нулевое» положение (180° по лимбу). В этом положении образец должен лежать в плоскости первичного пучка, экранируя его примерно наполовину. Установкой лимба на 0° убеждаются, что и в нижнем «нулевом» положении первичный пучок частично проходит мимо образца. Не сбивая установки, скрепляют винтом поводок механизма качания с осью держателя образца, включают электродвигатель и устанавливают оптимальное для материала анода высокое напряжение (см. табл. 139) при анодном токе до 20 ма. Продолжительность экспозиции в среднем равна 1 ч и подбирается экспериментально. По окончании экспозиции освобождают поводок и устанавливают лимб на $180^\circ + \Delta\theta$. В этом положении скрепляют поводок с осью держателя и экспонируют верхнюю половину пленки.

Обработка рентгеновской пленки. В отличие от световых лучей рентгеновские лучи обладают значительной проникающей способностью. Это позволяет с целью сокращения экспозиции покрывать рентгеновскую пленку эмульсией с обеих сторон. Последним обусловливается определенная специфика обработки рентгеновской пленки, которая проявляется, фиксируется и промывается на весу, чтобы обеспечить свободный доступ растворов фотореактивов и воды к обеим ее сторонам. Ниже приводится возможная рецептура проявителя и фиксажа для рентгеновской пленки:

Проявитель		Фиксаж	
Метол	2 г	Гипосульфит кристаллический	250 г
Сульфит натрия кристаллический	177 г	Метабисульфит калия	50 г
Гидрохинон	8 г	Вода дистиллированная	До 1 л
Сода кристаллическая	118 г		
Бромистый калий	5 г		
Вода дистиллированная	До 1 л		

Время проявления 7 мин при 18°. После проявления пленка опускается на 30 сек в 1%-ный раствор уксусной кислоты, а затем фиксируется 6 мин и промывается проточной водой в течение 30 мин. Рентгеновская пленка обрабатывается при темнокрасном свете, но предпочтительнее — в темноте.

Расчет больших интервалов. Спектр больших интервалов представляет собой в общем случае ряд равноотстоящих параллельных линий, симметричных попарно относительно первичного пучка (рис. 256) и являющихся отражениями различных порядков от системы кристаллографических плоскостей (001).

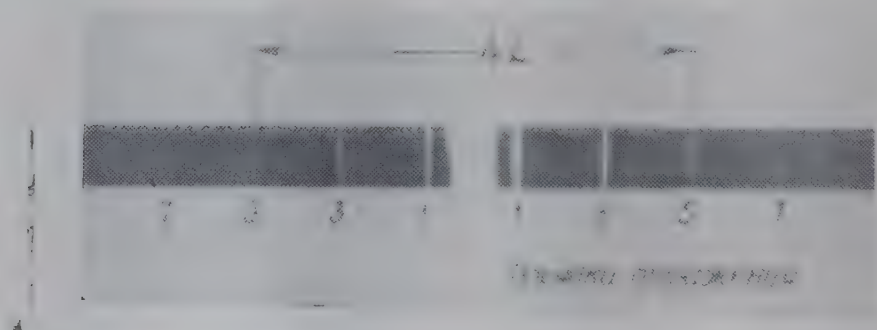


Рис. 256. Спектр больших интервалов

Если съемка производилась на неотфильтрованном излучении, необходимо исключить из рассмотрения K_{β} -линии, которые можно отличить от K_{α} -линий по следующим признакам:

- K_{β} -линии всегда расположены ближе к первичному пучку, чем K_{α} -линии того же порядка отражения;
- расстояние между K_{β} - и K_{α} -линиями увеличивается с возрастанием порядка отражения.

в) интенсивность K_{β} -линий меньше интенсивности K_{α} -линий того же порядка в 5—6 раз;

г) отношение синусов углов скольжения для K_{β} - и K_{α} -линий одного порядка отражения равно отношению соответствующих длин волн, т. е.

$$\frac{\sin \vartheta_{\beta}}{\sin \vartheta_{\alpha}} = \frac{\lambda_{K_{\beta}}}{\lambda_{K_{\alpha}}}.$$

Для расчета больших интервалов необходимо определить порядки отражения от плоскости (001). При этом исходят из крайности синусов брэгговских углов для различных порядков отражения синусу брэгговского угла для отражения первого порядка. Так как при небольших значениях углы (в радианах) приблизительно равны синусам, из сказанного вытекает и кратность соответствующих расстояний на рентгенограмме.

Следует также учитывать характер распределения интенсивности между отражениями различных порядков у различных типов соединений.

При отсутствии неоднородностей в цепи, разделяющей плоскости метильных групп (например, парафиновые углеводороды), имеет место монотонное снижение интенсивности отражения с увеличением его порядка.

По правилу Шерера [3], наличие в углеродной цепи (моно- или бимолекулярной) «тяжелой группы» (кислород, галогены, металлы и т. п.) на расстоянии $\frac{1}{n}$ от конца цепи вызывает существенное снижение интенсивности порядков отражения, кратных n , т. е. порядков n , $2n$, $3n$ и т. д. Так, у жирных кислот, первичных спиртов, глицеридов с цепью двойной длины, мыл и тому подобных соединений наблюдается резкое снижение интенсивности (вплоть до полного исчезновения) четных порядков отражения. У глицеридов с цепью тройной длины, оксисоединений, эпоксисоединений и т. д. имеет место более сложное распределение интенсивности. Например, у глицеридов с цепью тройной длины и близкими по длине цепи кислотными радикалами (дистеаролеин, пальмитостеароолеин и т. п.) наиболее интенсивными являются второй, пятый и восьмой порядки отражения. Это распределение подчиняется определенному закону, математическое выражение которого довольно сложно и здесь не рассматривается.

Расчет больших интервалов следует производить по нескольким порядкам отражения (кроме первого) с последующим усреднением найденных значений. Если далекие порядки отражения отсутствуют или размыты, можно ограничиться одним определением по отражению не ниже третьего порядка. Определение большого интервала по первому порядку дает лишь его ориентировочное значение.

Измеряют с точностью до 0,1 мм расстояние между серединами симметричных относительно первичного пучка дифракционных максимумов. Если измеренное расстояние обозначить $4L$ (см. рис. 256), брэгговский угол ϑ в градусах определится из уравнения

$$\vartheta^\circ = \frac{L}{R} \cdot 57,3,$$

где R — радиус кассеты, выраженный в тех же единицах, что и L ;

57,3 — коэффициент перевода радианов в градусы.

Для камеры РКУ-114М со стандартным расчетным диаметром 114,6 мм последнее уравнение упрощается:

$$\vartheta^\circ = L \text{ мм},$$

т. е. искомый угол численно равен четверти измеренного в миллиметрах расстояния между симметрично расположенными максимумами.

Большие интервалы d_{001} рассчитывают по основной формуле рентгеноструктурного анализа

$$d_{001} = \frac{n\lambda}{2 \sin \vartheta_n}.$$

Определение малых интервалов кристаллической структуры

Сущность метода. Дифракционная картина, создаваемая при встрече монохроматического луча с поликристаллом, представляет собой систему коаксиальных конусов. Осью дифракции является направление первичного луча. Каждый из конусов соответствует лучам, отраженным от одних и тех же плоскостей беспорядочно ориентированных кристалликов. Происхождение рентгенограммы поликристалла нетрудно понять из рис. 257. Если плоскость hkl одного из кристалликов находится в отражающем по отношению к первичному пучку положении, то в силу беспорядочности распределения кристалликов найдется ряд таких же плоскостей других кристалликов, дающих также отражение hkl . Эти отражения будут созданы всеми кристалликами, соответствующие плоскости которых имеют нормали, лежащие на конусе с углом раствора $2(90^\circ - \vartheta)$. Этому конусу нормалей соответствует конус отражающих плоскостей (hkl) с углом раствора 2ϑ и конус отраженных лучей с углом раствора 4ϑ .

При пересечении конусов отраженных лучей с поверхностью цилиндрической пленки на последней остаются следы в виде симметричных относительно центрального пятна (первичного пучка) линий. При малых углах скольжения ϑ эти линии близки к дугам окружностей (рис. 258), для угла $\vartheta = 45^\circ$ они становятся отрез-

ками прямой, а для углов ϑ , больших 45° , линии меняют направление радиуса кривизны.

Измерение расстояний между симметричными относительно центрального пятна линиями позволяет рассчитать малые интервалы (межплоскостные расстояния) кристаллической структуры исследуемого вещества.

Регистрирующая аппаратура. Для съемки малых интервалов обычно используют цилиндрические камеры РКД с расчетным диаметром 57,3 мм.

Применение камеры РКУ-114М с расчетным диаметром 114,6 мм позволяет лучше разрешить близко лежащие линии и точнее определить межплоскостные расстояния, но требует значительного (приблизительно в 8 раз) увеличения времени экспозиции.

Съемка производится с цилиндрическими диафрагмами (0,7—1 мм на входе, 1—1,5 мм на выходе) и стандартными ловушками камер.

Приготовление образца. Оптимальная толщина образцов равна 0,5—1,0 мм для органических объектов.

Исследуемое вещество набирают в расплавленном состоянии или тщательно запрессовывают в прозрачный для мягкого рентгеновского излучения целлулоидный капилляр диаметром 0,5—1,0 мм и высотой 10—12 мм.

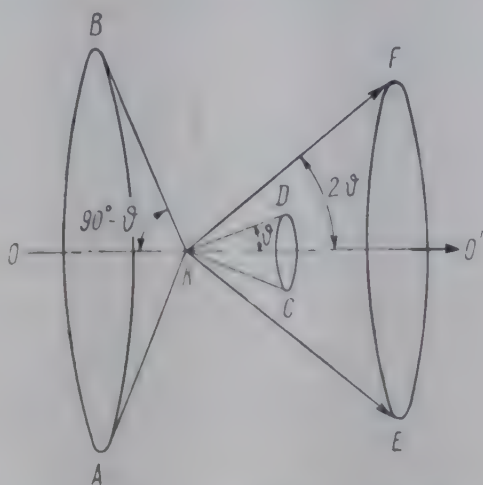


Рис. 257. Образование рентгеновского спектра поликристаллического вещества:

ОО' — направление первичного пучка; К — кристаллический образец; АKB — конус нормалей (H_{hkl}); СКД — конус плоскостей (hkl); ЕKF — конус дифрагированных лучей

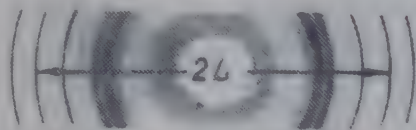


Рис. 258. Спектр малых интервалов

Для изготовления целлулоидных капилляров используют стальную проволочку нужного диаметра, на которую наплавляют каплю олова (рис. 259). Проволочку смазывают тончайшим слоем вазелина и опускают в жидкую ацетоновую замазку (раствор отмытой от эмульсии рентгеновской пленки в ацетоне). Извлекать проволочку из ацетоновой замазки следует медленно и равномерно. По высыхании образовавшегося слоя целлулоида проволочку опускают вторично в раствор. Операция эта производится два — три

раза. Затем бритвой делают кольцевой разрез по экватору утолщения, после чего капилляр легко снимается с проволоочки.

Набивку капилляра порошком производят пестиком, чуть меньшим по диаметру, нежели капилляр, тщательно утрамбовывая порошок. Далее вороночку срезают и срез заклеивают ацетоновой замазкой.

Центрировка образца и установка камеры. Центрировка цилиндрического образца заключается в совмещении его оси с осью камеры и осуществляется для камер РКД следующим образом: образец приклеивают воском или пластилином к диску и устанавливают перпендикулярно к его плоскости (на глаз). Затем диск помещают на магнитный столик, освобождают ловушку от флуоресцирующего экрана, а на втулку с коллиматором вместо кол-

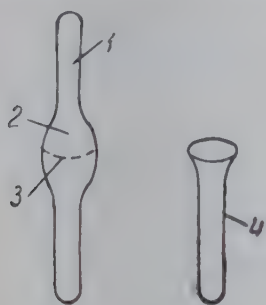


Рис. 259. Приготовление целлюлодного капилляра:

1 — проволоочный стерженек; 2 — напайка; 3 — линия надреза; 4 — готовый капилляр

пачка надевают лупу для наблюдения за образцом. Столик поворачивают до тех пор, пока образец не окажется в верхнем положении. Нажимая на винт центрирующего устройства или вращая его, сдвигают образец к центру. Далее толкатель центрирующего устройства поднимают кверху и повторяют операцию до тех пор, пока образец не будет отцентрирован, т. е. пока через лупу нельзя будет увидеть «биений» образца. Чтобы не сбить образец, перед зарядкой камеры необходимо снять держатель плоских образцов и заменить его пластинкой-глушкой.

Камера заряжается полоской пленки размером 30×160 мм с пробитым в центре отверстием диаметром чуть больше диаметра ловушки. Перед зарядкой из камеры должна быть выдвинута ловушка. Пленка вдвигается в камеру так, чтобы ее отверстие совпало с отверстием для ловушки, а край, прилегающий к несъемной крышке, был равномерно прижат к корпусу пружинным кольцом. После этого вставляют ловушку и закрывают камеру съемной крышкой.

Центрировка цилиндрического образца в камере РКУ-114М аналогична описанной выше. Образец укрепляется на специальном держателе цилиндрических образцов. Коллиматор заменяют оптической трубкой. Поворачивая образец и манипулируя торцовым ключом, вводимым в камеру через специальное отверстие, устанавливают образец в центре поля зрения трубки. Камера заряжается полоской пленки размером 35×340 мм.

Техника установки камеры у окошка рентгеновской трубки описана выше. Съемку ведут в том же режиме, что и при получении рентгенограмм больших интервалов. Среднее время экспозиции для камер РКД составляет 45 мин, для камер РКУ-114М

5—6 ч. Проявление пленки производится описанным выше способом.

Расчет малых интервалов. Спектр малых интервалов представляет собой ряд дуг различной кривизны, расположенных симметрично относительно первичного пятна и являющихся отражениями, как правило, первого порядка от семейств кристаллографических плоскостей, связанных с боковыми расстояниями между углеродными цепями.

Расчет малых интервалов производится следующим образом. При помощи какого-либо компаратора или линейки измеряют с точностью до десятых долей миллиметра расстояния между симметричными отражениями вдоль экваториальной линии пленки (см. рис. 258).

Для камер РКД с расчетным диаметром 57,3 мм брэгговский угол численно равен половине измеренного в миллиметрах расстояния между симметричными отражениями на рентгенограмме. Таким образом, если измеренное расстояние обозначить $2L$, то $\vartheta^\circ = L$.

Для камер РКУ-114М с расчетным диаметром 114,6 мм брэгговский угол численно равен четверти этого расстояния, т. е.

$$\vartheta^\circ = \frac{L}{2}.$$

Малые интервалы рассчитывают по основной формуле рентгеноструктурного анализа, полагая порядок всех отражений равным 1:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}.$$

ИОНИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД

Ионизационный метод регистрации рентгеновских спектров основан на ионизирующем действии рентгеновских лучей.

Рентгеновские лучи, проходя через вещество, вызывают ионизацию его атомов. Для практических целей наибольшее значение имеет ионизирующее действие лучей при прохождении их через газы. В качестве регистрирующего прибора используются специальные торцовые счетчики рентгеновского излучения МСТР-4 с тонким слюдяным окном. В таких счетчиках кванты рентгеновского излучения трансформируются в импульсы электрического тока. Число возникающих в единицу времени импульсов пропорционально интенсивности излучения, проникающего в рабочий объем счетчика.

Ионизационный метод регистрации дифракционного рентгеновского спектра имеет ряд преимуществ перед фотографическим. Основные из них: уменьшение времени, необходимого для регистрации спектра в десятки раз, и высокая точность измерения интенсивностей дифракционных линий (до 2—3%), совершенно недоступная методу фотографического фотометрирования. Послед-

нее делает метод ионизационной регистрации незаменимым при количественном исследовании фазового состава механических и эвтектических смесей, так как интенсивность дифрагированного луча, при прочих равных условиях, пропорциональна количеству рассеивающего излучения вещества.

Аппаратура

Для получения, использования и регистрации рентгеновских лучей при ионизационном методе регистрации применяется рентгеновский дифрактометр УРС-50И (рис. 260), представляющий собой рентгеновскую установку с ионизационной регистрацией рентгеновских спектров, автоматической записью рентгенограмм и непосредственным отсчетом углов дифракции на гониометре или на линейной диаграмме самописца.

Установка состоит из следующих элементов: а) рентгеновского аппарата, б) гониометрического (угломерного) устройства типа ГУР-3 или ГУР-4, в) измерительной аппаратуры.

Рентгеновский аппарат рассчитан на напряжение до 50 кВ при анодном токе до 12 мА. Предусмотрена полная защита обслуживающего персонала от случайного поражения током высокого напряжения.

Рентгеновские лучи, выходящие из окна рентгеновской трубки, узким пучком падают на исследуемый образец, установленный на столике гониометра, вокруг которого вращается плечо, несущее счетчик рентгеновских квантов МСТР-4.

Образец и счетчик могут вращаться вручную или от электропривода с несколькими ступенями скоростей. Лучи, отраженные под углом скольжения θ от исследуемого образца, попадают в счетчик квантов, где трансформируются в импульсы электрического тока. Счетчик включен в так называемую интегрирующую схему, позволяющую получить на

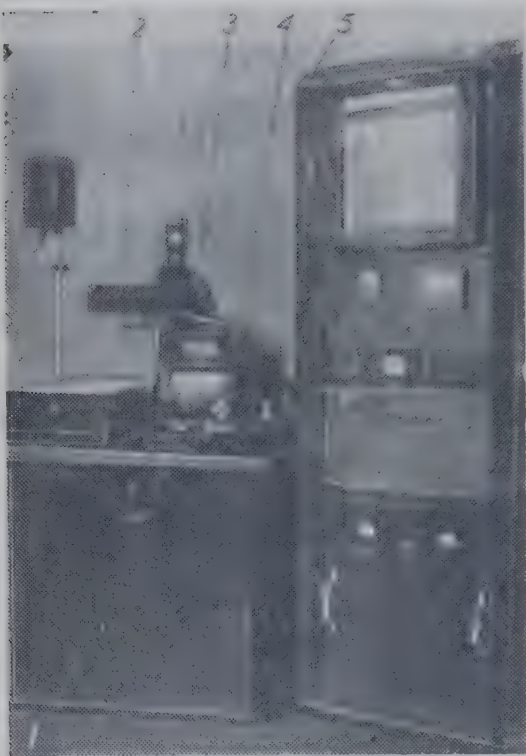


Рис. 260. Рентгеновский дифрактометр УРС-50И:

1 — рентгеновский аппарат; 2 — счетчик; 3 — рентгеновская трубка; 4 — гониометр; 5 — измерительное устройство

шкале регистрирующего прибора отброс, пропорциональный интенсивности пучка и выраженный числом импульсов электрического тока в единицу времени.

Установка укомплектована электронным самонишущим потенциометром ЭПП-09. При работе с самописцем вращение образца и счетчика квантов синхронизировано с движением диаграммной ленты в приборе. Благодаря этому получается кривая зависимости интенсивности лучей от удвоенного угла скольжения 2ϑ .

Дифрактометр позволяет производить экспресс-анализы с высокой степенью точности в определении углов скольжения ($\pm 1'$) и интенсивности отражений ($\pm 2-3\%$).

Определение интервалов кристаллической структуры

Рентгеновский дифрактометр позволяет в короткий срок с высокой степенью точности определить для одного и того же образца большие и малые интервалы его кристаллической решетки. Это особенно важно при изучении нестабильных или мало стабильных полиморфных форм и исследовании динамики полиморфных превращений. Метод иллюстрируется рис. 261.

Образцы готовят на стеклянных пластинках размером 25×25 мм запрессовыванием или наплавлением (стр. 650) и помещают в заранее отъюстированный в соответствии с заводской инструкцией по эксплуатации держатель, так чтобы отражающая плоскость образца вплотную поджималась к упорным плоскостям держателя.

При выборе щелей исходят из того, что ширина их у трубки мало влияет на ширину дифракционной линии. В то же время сильное влияние на ширину линии оказывает ширина (в меньшей мере высота) щели у счетчика рентгеновских квантов. Поэтому при очень малой интенсивности отражений на трубке можно устанавливать щели шириной до 2 мм, у счетчика желательно иметь щель не более 0,25 мм шириной.

Степень высокого напряжения должна соответствовать оптимальному напряжению на трубке (см. табл. 139). Силу анодного тока и высоту раскрытия щелей подбирают в зависимости от отражающей способности образца с таким расчетом, чтобы наиболее интенсивная линия записываемого участка спектра не вышла за пределы шкал показывающего прибора и самописца.

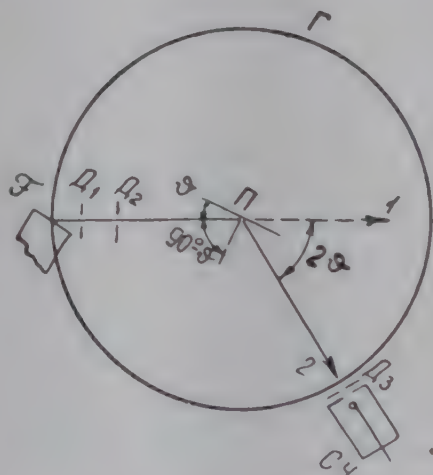


Рис. 261. Схема получения рентгеновского спектра при помощи дифрактометра:

Г — гониометр; F — фокус анода рентгеновской трубки; Д — диафрагмы; П — отражающая узловая плоскость; Сч. — счетчик рентгеновских квантов; 1 — первичное излучение; 2 — дифрагированное излучение

Запись ведут лишь в том интервале углов, где рассчитывают получить отражения от образца. Запись больших интервалов начинают с угла $2\theta = 1,5^\circ$ (установка счетчика на 0° недопустима, так как попадание прямого первичного пучка в счетчик выводит его из строя).

Редукторы вращения гониометра и лентопротяжного механизма самописца позволяют в широких пределах варьировать скорость и масштаб записи. Для записи дифракционных спектров соединений с длинной углеродной цепью удобны угловая скорость движения счетчика ($v_{сч}$) 2 град/мин и скорость движения диаграммной ленты (v_d) 10 мм/мин.

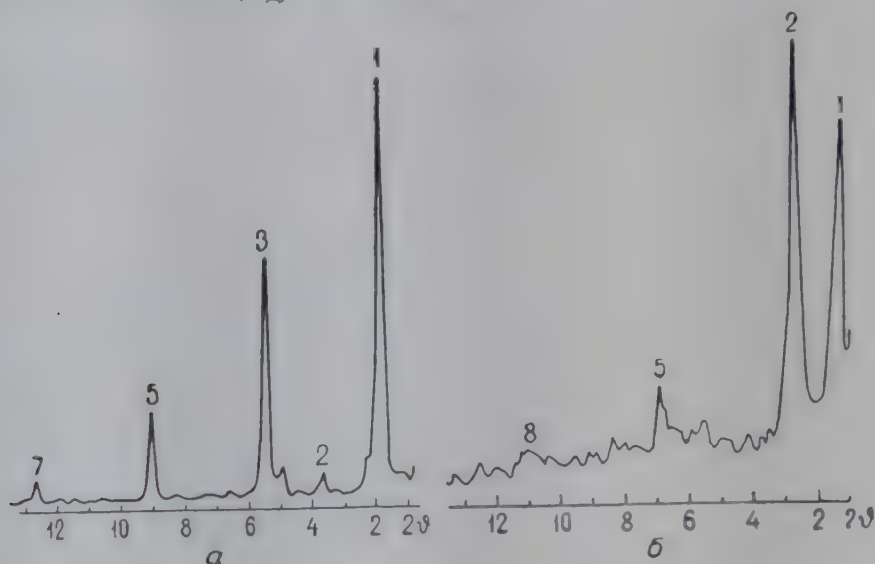


Рис. 262. Дифрактометрическая запись спектров больших интервалов:

а — соединения со структурой с двойной длиной цепи (ДДЦ) (отражения четных порядков чрезвычайно слабы)

б — соединения со структурой с тройной длиной цепи (ТДЦ) (сложное распределение интенсивности; наибольшей интенсивностью обладает 2-й порядок отражения, затем 1, 5 и 8-й порядки)

Перед началом записи необходимо выбрать мертвый ход лентопротяжного механизма, прочертить линию начала отсчета углов 2θ и выбрать мертвый ход механизма вращения счетчика.

Первое достигается включением на непродолжительное время перед началом записи лентопротяжного механизма, второе — подачей на счетчик (при выключенном лентопротяжном механизме) излучения с интенсивностью в пределах шкалы самописца, третье — установкой на гониометре угла начала записи в том же направлении, в каком будет идти изменение этого угла в ходе записи.

Запись спектра больших интервалов представляет в общем случае ряд равноотстоящих дифракционных максимумов различной интенсивности, являющихся различными порядками отраже-

ния от кристаллографической плоскости (001) образца (рис. 262).

Все сказанное относительно исключения $K\beta$ -линий и определения порядков отражения с учетом характера распределения интенсивностей при фотографическом методе регистрации справедливо и в данном случае.

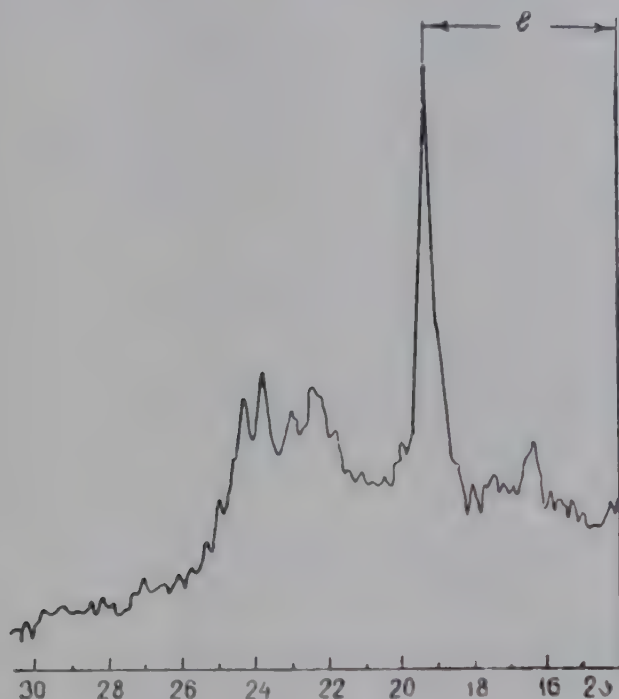


Рис. 263. Дифрактометрическая запись спектра малых интервалов

Характерная картина малых интервалов представлена на рис. 263. Угол 2θ (удвоенный брэгговский угол) в градусах для любых интервалов кристаллической решетки рассчитывается по формуле

$$2\theta = 2\theta_0 + l \frac{v_{сч}}{v_d},$$

где $2\theta_0$ — угол, образуемый осью счетчика и направлением первичного пучка в момент начала записи (устанавливается по шкале гониометра), в град;

l — расстояние, измеренное по оси углов 2θ диаграммной ленты от точки начала записи до вершины данного дифракционного максимума, в мм;

$v_{сч}$ — угловая скорость движения счетчика в град/мин;

v_d — скорость движения диаграммной ленты в мм/мин.

Очевидно, брэгговский угол представится выражением

$$\theta = \frac{2\theta_0 + \frac{v_{сч}}{v_d}}{2}.$$

Большие интервалы рассчитываются по основной формуле рентгеноструктурного анализа

$$d_{001} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta},$$

а малые интервалы по той же формуле при $n = 1$.

При проведении количественных исследований следует учитывать потери счета, связанные с «мертвым» временем счетчика, т. е. минимальным временем между двумя соседними отдельно регистрируемыми импульсами. Истинная интенсивность дифракционного максимума, выраженная числом импульсов в секунду, рассчитывается по формуле

$$N = \frac{N_{изм}}{1 - N_{изм} \tau},$$

где N — истинная интенсивность отражения в *имп/сек*;
 $N_{изм}$ — измеренная интенсивность в *имп/сек*;
 τ — «мертвое» время счетчика, равное 2×10^{-4} сек.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ НА РЕНТГЕНОВСКИХ УСТАНОВКАХ

Для лаборатории рентгеноструктурного анализа необходимы следующие помещения: кабина, в которой помещается оперативный стол рентгеновской установки с рентгеновской трубкой, высоковольтным трансформатором и регистрирующими устройствами; комната для обслуживающего персонала, пультов управления и вспомогательного оборудования; фотокабина (при наличии установки с фотографической регистрацией рентгеновских спектров).

Площадь кабины для оперативного стола составляет не менее 6 м². Кабина отделена от остальных помещений перегородкой, обшитой листовым свинцом толщиной 1 мм или другими нижеперечисленными защитными материалами эквивалентной толщины (для напряжения не выше 50 кв):

	Толщина слоя в мм
Свинец	1
Свинцовая резина	3
Свинцовое стекло	4—5
Баритовая штукатурка	8—12
Бетон	50
Кирпич	100

Площадь помещения для вспомогательного персонала должна быть не менее 20 м², площадь фотокабины 4—5 м².

При работе в рентгеновской лаборатории принимаются необходимые меры защиты. Действующие рентгеновские трубки вместе с регистрирующими устройствами ограждаются раздвижными свинцовыми ширмами, исключаящими воздействие как прямого, так и рассеянного излучения на обслуживающий персонал.

При наводке камер оператор должен пользоваться ручным свинцовым экраном с окошком из свинцового или толстого зеркального стекла.

Необходимо предусмотреть защиту от высокого напряжения. Аппарат должен быть тщательно занулен или заземлен при его монтаже в соответствии со схемой. Включение аппарата допускается только после проверки исправности всех его элементов, в первую очередь заземления и блокировок. При эксплуатации дифрактометра УРС-50И необходимо проверить специальным разрядником полноту снятия заряда с высоковольтного конденсатора в генераторном устройстве и блоке РЕ-1 при выключении установки.

При работе рентгеновской установки образуется озон и окислы азота, поэтому лаборатория должна быть оборудована приточно-вытяжной вентиляцией с 5-кратным обменом воздуха в час и нижней вытяжкой.

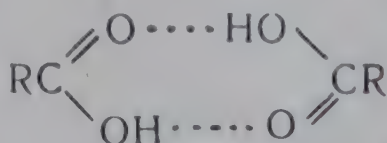
На случай пожара лаборатория должна быть обеспечена сухими огнетушителями типа «Тайфун». Применение пенных огнетушителей недопустимо.

Лица, непосредственно занятые работой на установках для рентгеноструктурного анализа, имеют право на 5-часовой рабочий день и 18-дневный дополнительный отпуск.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ С ДЛИННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПЬЮ И НЕКОТОРЫХ ПИГМЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Межмолекулярная водородная связь приводит к объединению молекул жирных кислот в димеры типа



Таким образом, при кристаллизации возникают двойные слои, разделенные плоскостями метильных групп. Оси углеродных цепей располагаются параллельно и под некоторым углом к плоскостям метильных групп.

Характер кристаллизации схематически изображен на рис. 264. Насыщенные жирные кислоты и ненасыщенные в транс-форме имеют прямые цепи, цепи жирных кислот в цис-форме изогнуты, как показано на рис. 265. Изгиб этот является как бы следствием поворота части углеродной цепи на 180° вокруг двойной связи с сохранением при этом валентного угла $\text{C}=\text{C}-\text{C}$.

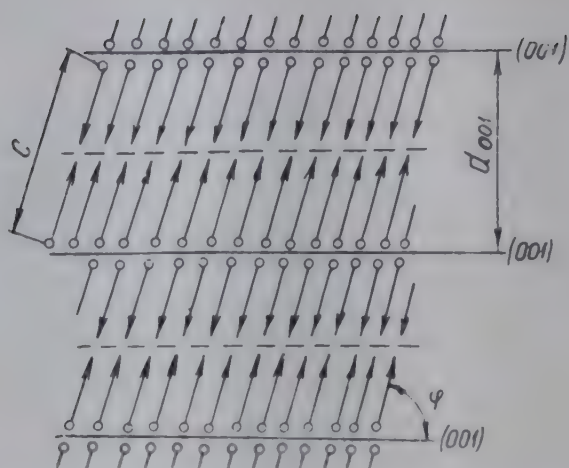


Рис. 264. Характер кристаллизации жирных кислот

Кружками обозначены метильные группы, стрелками — карбоксильные группы

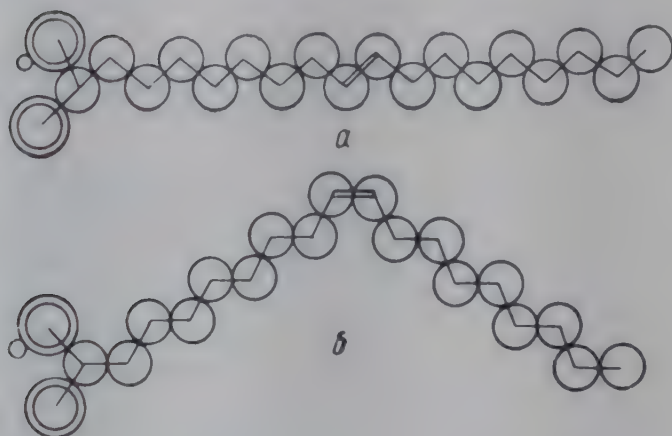


Рис. 265. Транс- и цис-изомерия жирных кислот:
а — элаидиновая кислота (транс-конфигурация);
б — олеиновая кислота (цис-конфигурация)

Большие кружки — атомы углерода; двойные кружки — атомы кислорода; малые кружки — атомы водорода карбоксильных групп (атомы водорода метильных и метиленовых групп на рисунке не показаны)

Насыщенные жирные кислоты [2]

Рентгеноструктурными исследованиями показано, что существуют три полиморфные формы жирных кислот с четным числом и четыре с нечетным числом углеродных атомов в цепи. Эти формы обозначаются буквами А, В, С и А', В', С', D' соответственно в порядке убывания большого интервала.

Кислоты с четным числом углеродных атомов в цепи. Высшие кислоты, начиная с лауриновой, существуют в двух основных формах В и С. Форма В получается только из растворителей, пред-

почтительно неполярного типа (бензол, толуол), форма С кристаллизуется из полярных растворителей (уксусная кислота, спирт) и всегда образуется при затвердевании расплава. Условия возникновения формы А недостаточно ясны; чаще всего эта форма выделяется в смеси с формой С.

Нагревание форм А и В до температуры на $10-15^{\circ}$ ниже их точек плавления приводит к необратимому превращению в форму С. Поэтому все формы плавятся при температуре плавления С-формы.

Кислоты с нечетным числом углеродных атомов в цепи. Форма С' всегда образуется при застывании расплава, однако при температуре на $10-20^{\circ}$ ниже точки застывания она претерпевает полиморфное превращение. Начиная с кислоты C_{13} это превращение необратимо. Кислоты C_{17} и выше всегда переходят из формы С' в форму В'. Эта же форма кристаллизуется из растворителей. Кислоты C_{19} и выше наблюдаются только в формах С' и В'. Формы С' кислот C_{13} и C_{15} при охлаждении переходят в формы А' или В' или в их смесь. Те же формы получаются из растворителей.

Условия возникновения D'-формы не установлены. Эта форма в небольших количествах иногда примешивается к формам А' или В'.

Все описанные выше полиморфные формы наклонны. Различие в углах наклона является следствием различных видов сцепления карбоксильных групп молекул.

Для жирных кислот характерно явление чередования, заключающееся в том, что точка плавления симметричной кислоты выше, чем у нечетной с числом углеродных атомов в цепи на единицу большим. Для каждой полиморфной формы имеет место линейная зависимость величины большого интервала от числа углеродных атомов в цепи молекулы (рис. 266).

Наличие этой зависимости существенно облегчает идентификацию жирных кислот, особенно для высших членов гомологических рядов, где различия в точках плавления незначительны. Малые и большие интервалы насыщенных жирных кислот приведены в табл. 141 и 142 соответственно.

Идентификация низкомолекулярных кислот возможна лишь при переводе их в твердые высокоплавкие соединения. Идентифи-

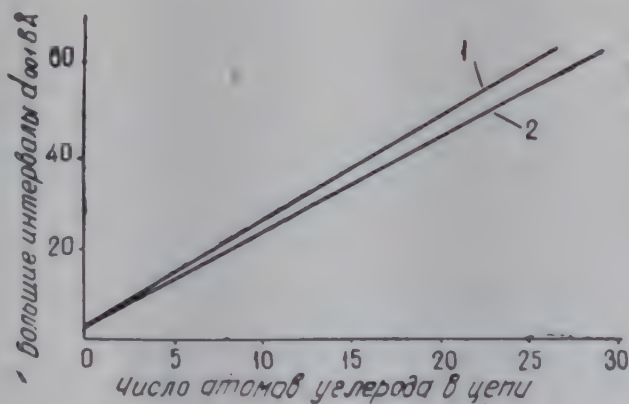


Рис. 266. Зависимость большого интервала жирных кислот от числа атомов углерода в цепи:
1 — В-форма; 2 — С-форма

Таблица 141

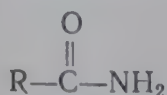
Насыщенные кислоты	Поли- морфная форма	Малые интервалы в Å
С четным числом углерод- ных атомов в цепи	А В С	3,63и*; 3,79и; 4,51и; 4,65и 3,69и; 3,95м; 4,09с; 4,23с; 4,43м 3,70с; 4,14и; 4,42м;
С нечетным числом углерод- ных атомов в цепи	А' В' С'	3,69и; 3,95ом; 4,59и 3,62с; 3,86с; 3,97м; 4,14 ои 4,05и; 4,27с; 4,41с; 4,60м

* Обозначение интенсивности линий здесь и в дальнейшем: ои — очень интенсивная; и — интенсивная; с — средняя; м — малая; ом — очень малая.

Таблица 142

Число углеродных атомов в молекуле насыщенной кислоты	Точки плавления в °С	Большие интервалы d_{001} в Å насыщенных жирных кислот						
		с четным числом угле- родных атомов в цепи			с нечетным числом углеродных атомов в цепи			
		А	В	С	А'	В'	С'	Д'
10	31,6			23,0				
11	29,3				30,1			
12	44,2		30,6	27,3				
13	41,5				35,0	31,3	29,8	25,8
14	54,4	36,6	35,0	31,6				
15	52,3				40,0	35,8	34,2	29,9
16	62,9	41,0	39,1	35,6				
17	61,3				44,4	40,3	38,6	33,9
18	69,6	46,6	43,8	39,8				
19	68,7					44,5	43,2	
20	75,4		48,5	44,2				
21	74,3					49,3	47,8	
22	80,0		53,0	48,3				
23	79,1					53,4		
24	84,2		57,8	52,6				
25	83,5					57,7		
26	87,7		62,2	56,3				
27	87,5					62,0		
28	90,9		67,2	61,1				
29	90,3					66,4		
30	93,6		71,4	65,2				
31	93,0					70,4		
32	96,0		76,3	69,3				
34	98,2		80,5	73,3				
35	98,3					78,8		
36	99,9		85,3	78,1				
38	101,6		90,0	82,1				
46	106,9		108,2	99,1				

кация насыщенных алифатических кислот, содержащих от 1 до 14 углеродных атомов в цепи, производится по рентгенограммам амидов этих кислот



Наибольшие межплоскостные расстояния (большие интервалы) амидов, приведенные в табл. 143 [4], являются линейной функцией числа углеродных атомов в молекуле. Отсутствие полиморфизма способствует надежной идентификации соединений.

Таблица 143

Число углеродных атомов в цепи амида	Температура плавления в °С	Наибольшие интервалы в Å
1	—	5,4
2	80	6,3
3	78—79	8,3
4	115—116	10,0
5	102—104	11,3
6	101	14,5
7	96	15,4
8	105	18,1
9	97	19,6
10	99	21,2
11	97—98	21,9
12	97—99	25,7
13	97—98,5	26,6
14	94—95	31,0

Ненасыщенные жирные кислоты

Кислоты в транс-форме [5, 6]. Наиболее изученной группой ненасыщенных жирных кислот является ряд мононенасыщенных транс-октадеценовых (изоолеиновых) кислот.

Чрезвычайно характерной особенностью кислот этой группы является чередование углов наклона углеродных цепей и соответственно больших интервалов с перемещением двойной связи по длине цепи. Чередование углов наклона ведет, в свою очередь, к чередованию точек плавления.

Для всех кислот с двойной связью в нечетном положении угол наклона φ близок к прямому, для кислот же с двойной связью в четном положении угол $\varphi \approx 66—68^\circ$. Исключение составляет кислота, двойная связь которой сопряжена с карбоксильной группой. Для нее угол наклона φ близок к 45° .

Явления полиморфизма для кислот транс-октадеценового ряда не обнаружено.

Перечисленные выше закономерности справедливы и для других рядов мононенасыщенных транс-кислот. На это указывают два экспериментальных факта. Представитель ряда C_{22} — брасидиновая (13-докозеновая) кислота гомологически изоморфна

транс-октадеценовым кислотам с нечетным положением двойной связи и имеет угол наклона, близкий к прямому.

Кислоты рядов C₂₂ и C₁₆, в которых двойная связь сопряжена с карбоксильной группой, гомологически изоморфны кислоте C₁₈ с аналогичным расположением двойной связи и соответственно наклонены к плоскости метильных групп под углом, близким к 45°. В табл. 144, 145, 146 приведены малые и большие интервалы рассмотренных кислот.

Таблица 144

Кислоты ряда C ₁₈				Кислоты ряда C ₂₂	
с четным положением двойной связи		с нечетным положением двойной связи		с нечетным положением двойной связи	
Основные малые интервалы в Å	Интенсивность	Основные малые интервалы в Å	Интенсивность	Основные малые интервалы в Å	Интенсивность
4,51	ои	4,15	ои	4,15	ои
3,93	и	3,68	и	3,68	и
3,68	ои	2,94	с	2,94	с
2,56	с	2,48	с	2,48	с
2,37	с	2,20	с	2,20	с

Таблица 145

Число атомов углерода в цепи кислоты	Положение двойной связи	Большой интервал d ₀₀₁ в Å	Температура плавления в °С
18	6,7	45,1	52,7—53,4
	7,8	49,0	43,7—44,1
	8,9	44,9	50,5—51,2
	9,10	49,0	43,5—44,5
	10,11	45,5	52,0—52,6
	11,12	49,0	43,5—44,1
	12,13	45,5	52,0—53,0
22	13,14	59,3	59,0—61,0

Таблица 146

Число атомов углерода в цепи кислоты	Положение двойной связи	Большие интервалы d ₀₀₁ в Å	Основные малые интервалы в Å	Температура плавления в °С
16	2,3	32,4	4,57ои; 4,22и; 3,85и; 3,53с; 3,14с; 2,26с	49,0
18	2,3	36,0	4,57ои; 4,20и; 3,96и; 3,54с; 3,14с; 2,26с;	58,5
22	2,3	43,4	4,56ои; 4,20и; 3,84и; 3,53с; 3,15с; 2,26с	69,5

Данные, полученные для диненасыщенных 9, 11 и 10, 12-октадекадиеновых кислот с транс-транс-конфигурацией двойных связей, приведены в табл. 147.

Таблица 147

Кислота	Большой интервал d ₀₀₁ в Å	Основные малые интервалы в Å	Угол наклона φ в град
9, 11-Октадекадиеновая	47,95	4,14он; 4,08с; 3,68с	~80
10, 12-Октадекадиеновая	44,09	4,35и; 3,87он; 3,74с	~64

Здесь проявляется та же закономерность, что и у мононенасыщенных транс-октадеценовых кислот. Наличие второй двойной связи приводит к некоторому увеличению наклона углеродных цепей к плоскостям метильных групп.

Кислоты в цис-форме [7]. Структура ненасыщенных жирных кислот в цис-форме еще во многом неясна. Установлено, что в отличие от транс-кислот цис-кислоты обладают полиморфизмом. Для олеиновой кислоты найдены две полиморфные формы. Первая форма (низкоплавкая) получается резким охлаждением расплава, вторая (высокоплавкая) — выдерживанием первой формы при температуре, близкой к ее точке плавления.

Были найдены две полиморфные формы для эруковой (цис-13-докозеновой) кислоты и одна — для петрозелиновой (цис-6-октадеценовой) кислоты¹.

Значения кристаллических интервалов этих кислот приведены в табл. 148.

Таблица 148

Наименование кислоты	Метод получения	Температура плавления в °С	Большой интервал d ₀₀₁ в Å	Основные малые интервалы в Å
Олеиновая 1-я форма	Резкое охлаждение расплава	13,4	40,5	4,19и; 3,80с; 3,59с
2-я форма	Выдерживание 1-й формы при +10° С	16,2	42,2	4,65он; 4,37с; 3,83с; 3,67он
Эруковая 1-я форма	Из расплава		45,6	4,38он; 3,63и; 2,22с
2-я форма	Из раствора		49,7	4,67и; 3,92он; 3,11с
Петрозелиновая	Из расплава Из раствора		43,4	4,48и; 3,85он; 2,39с

¹ Исследование проведено во ВНИИЖе.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Диоксистеариновые кислоты [8]

Наиболее подробно изучен ряд диоксистеариновых кислот. В ряду высокоплавких изомеров имеет место отчетливое чередование как углов наклона (и соответственно больших интервалов), так и точек плавления с перемещением оксигрупп по цепи. В ряду низкоплавких изомеров закономерно чередуются большие интервалы, однако в точках плавления подобной системы нет. Большие интервалы обоих изомерных рядов приведены в табл. 149.

Таблица 149

Высокоплавкие диоксистеариновые кислоты			Низкоплавкие диоксистеариновые кислоты		
положение ОН-групп	температура плавления в °C	большой интервал d_{001} в Å	положение ОН-групп	температура плавления в °C	большой интервал d_{001} в Å
6,7	122,8—123,3	45,2	6,7	114,0—115,0	45,4
7,8	132,7—133,0	41,8	7,8	95,0—96,0	38,5
8,9	117,0—117,7	43,6	8,9	95,0—95,6	45,6
9,10	130,7—131,0	41,8	9,10	94,7—95,1	39,1
10,11	120,0—121,0	43,9	10,11	98,0—99,5	45,5
11,12	127,5—128,0	41,8	11,12	92,5—93,0	39,0
12,13	119,0—120,0	43,9	12,13	96,0—97,0	45,5

Монооксистеариновые кислоты [9]

Для монооксистеариновых кислот было установлено не менее пяти полиморфных форм. Однако отдельные члены ряда существуют не более чем в трех полиморфных формах: γ -форма является общей для большинства членов ряда (с положением заместителя от 3 до 16), δ -форма характерна только для кислот с положением заместителя у нечетного углеродного атома.

У кислот с гидроксильной группой в положении от 5 до 11 наблюдается чередование точек плавления γ -формы. Четные изомеры имеют более высокую точку плавления, чем соседние нечетные.

Интервалы кислот приведены в табл. 150.

Эпоксистеариновые кислоты

Исследована изомерная пара эпоксистеариновой кислоты. Оба изомера кристаллизуются в наклонной форме и, как показывает спектральный анализ, различны по конфигурации. Значения больших и малых интервалов представлены в табл. 151.

Положение заместителя в моноксиде	Точки плавления в °C	Большие интервалы d ₀₀₁ в Å						Малые интервалы в Å
		полиморфные формы						
		ξ	ε	γ	β	δ		
2	90,9—91,1	36,0	42,2	44,6	46,5	47,5	41,9	3,84; 4,33; 4,78
3	89,4—89,6 (γ)			44,1				4,11; 3,89
4	87,0—87,4 (γ)			44,1				4,36; 4,08; 3,90 (γ)
5	81,9—82,1 (γ)			44,4				
6	82,0—82,4 (γ)			44,4				
7	77,6—77,8 (γ)			44,4				
8	81,5—81,7 (γ)			44,4				4,36; 4,08; 3,90 (γ)
9	75,4—75,9 (γ)			44,4				
10	79,2—79,5 (γ)			44,3				
11	77,2—77,5 (γ)			44,3				
12	76,6—76,9 (γ); 78,5—78,9	42,2	42,2	44,3	47,5	47,5	40,2	4,18; 3,85 (δ)
13	77,2—77,5 (δ)			44,3				
14	76,6—76,8 (γ); 79,6—79,9 (ε)			44,3				
15	75,3—75,5 (δ)	42,2	42,2	44,3	47,5	47,5	46,8	4,18; 3,85 (δ)
16	78,4—78,6 (γ)			44,3				4,36; 4,08; 3,90 (γ)
17	76,4—76,6; 81,0—81,4							4,36; 4,11; 3,93; 3,63
18	99,3—99,5; 87,0—88,0							4,61; 3,78; 3,46

Таблица 151

Наименование кислоты	Температура плавления в °С	Большой интервал d_{001} в Å	Малые интервалы в Å
Цис-9-10-эпоксистеариновая (из олеиновой кислоты)	58,5	45,34	5,00ом; 4,47и; 3,82ои; 3,52м; 2,48м; 2,27м
Транс-9-10-эпоксистеариновая (из элаидиновой кислоты)	54—55	47,09	4,66м; 4,19ои; 3,62ои; 2,91с; 2,60м; 2,18с; 1,81ом

Была исследована диэпоксистеариновая кислота, полученная из линолевой кислоты. Для нее измерены большой интервал, равный 44,6 Å, и малые интервалы, равные 5,13м; 4,65ои; 4,21с; 3,86ои; 3,44с; 2,51с; 2,39м; 2,21м; 2,11м; 1,95ом; 1,71ом.

Кетостеариновые кислоты [9]

Характерной особенностью ряда является кристаллизация всех его членов, за исключением кислоты с заместителем в положении 3, в вертикальной форме, обозначенной буквой v. Члены ряда с положениями заместителя от 5 до 15 изоморфны, на что указывает тождественность малых интервалов. При положении замести-

Таблица 152

Положение заместителя в кетостеариновой кислоте	Точки плавления в °С	Большой интервал d_{001} в Å		Малые интервалы в Å
		V-форма		
2	74,3—74,6 (v)	49,7		4,15; 3,58
3	99,0		42,0	4,45; 4,25; 3,87; 3,65
4	96,3—96,5 (v); 94,2—94,3	49,7	38,4	4,68; 4,48; 4,01; 3,63
5	87,1—87,3 (v); 91,4—91,6	49,7		} 4,10; 3,80; 2,99
6	86,6—86,8 (v)	49,7		
7	82,8—83,0 (v)	49,7	46,0	
8	83,6—83,8 (v)	49,7		
9	81,7—81,9 (v)	} 49,7		
10	82,4—82,6 (v)			
11	81,7—81,9 (v)			
12	81,5—81,9 (v)			
13	82,1—82,3 (v)			
14	81,7—81,9 (v)			
15	83,0—83,2 (v)			
16	93,1—93,5 (v)			4,50; 3,76; 3,64
17	87,4—87,7 (v)			4,30; 3,82

теля вблизи конца цепи (2, 4, 16, 17) последние сохраняют вертикальность, но характер упаковки их меняется, о чем свидетельствует различие в малых интервалах.

Полиморфизм обнаружен только у двух членов ряда. У кислот с положениями заместителя от 4 до 11 имеет место слабо выраженное чередование точек плавления. У четных изомеров они несколько выше, чем у нечетных.

Интервалы кислот приведены в табл. 152.

ГЛИЦЕРИДЫ [10, 11, 12]

Полиморфизм глицеридов

Глицериды (стр. 9) могут существовать в нескольких полиморфных формах. Полиморфизм глицеридов довольно сложен и связан с различиями в упаковке молекул в кристаллических структурах. Поэтому малые интервалы глицеридов весьма чувствительны к изменению полиморфных форм и служат для целей их идентификации. Наиболее многообразным является полиморфизм триглицеридов.

Были предложены две системы классификации полиморфных форм триглицеридов, обозначаемые индексами М и L¹. В системе М в основу классификации положена температура плавления [13]. Самая низкоплавкая форма обозначена буквой γ и далее — в порядке возрастания точек плавления — α , β' и β .

Полиморфные формы обладают способностью переходить одна в другую. Однако этот процесс необратим, т. е. идет только в направлении от низкоплавких и менее стабильных форм к высокоплавким стабильным.

Быстрое охлаждение расплава приводит, как правило, к образованию γ -формы. Исключением служат лишь триглицериды, содержащие кислотные радикалы C₁₀ и C₁₂.

Полиморфные превращения осуществляются термостатированием образца в течение более или менее продолжительного времени при температуре, близкой к точке плавления исходной полиморфной формы. Так, для насыщенных триглицеридов из γ -формы, как правило, могут быть последовательно получены α -, β' - и β -формы.

Однако, если для простых четнокислотных² и симметричных смешанных триглицеридов скорость полиморфных превращений велика, то для простых нечетнокислотных и несимметричных смешанных триглицеридов она мала и находится в обратной зависимости от длины цепи кислотных радикалов. Поэтому простые

¹ М и L — начальные буквы фамилий авторов первой и второй систем — Malkin и Lutton.

² Четнокислотными названы триглицериды, в состав которых входят кислоты с четным числом углеродных атомов в цепи.

четноокислотные и симметричные смешанные триглицериды стабилизируются, как правило, в β -форме, в то время как цикл полиморфных превращений простых нечетноокислотных и несимметричных смешанных триглицеридов в обычных условиях часто завершается β' -формой.

Вместе с тем некоторые исследователи считают, что кажущаяся стабильность отдельных полиморфных форм не может быть связана с особенностями строения молекулы, а является функцией количества и состава примесей в материале.

Обычно, с повышением степени чистоты образца переход в наиболее стабильную β -форму ускоряется. Однако имеются данные, свидетельствующие о том, что этот же эффект может быть достигнут и добавкой отдельных триглицеридов в качестве примесей.

Термостатирование не является единственным способом получения различных полиморфных форм. В табл. 153 приводятся наряду с краткой характеристикой полиморфных форм (в системе М) методы их непосредственного получения.

Таблица 153

Поли- морфная форма (система М)	Характеристика полиморфной формы	Метод получения
γ	Стекловидная изотропная	Очень быстрая низкотемпературная кристаллизация из расплава
α	Вертикальная вращающаяся $\varphi_{\alpha} \approx 90^{\circ}$	Медленная кристаллизация из расплава
β'	Метастабильная наклонная $\varphi_{\beta'} < 90^{\circ}$	Быстрая кристаллизация из этанола и ацетона
β	Стабильная наклонная $\varphi_{\beta} < \varphi_{\beta'} < 90^{\circ}$	Медленная кристаллизация из неполярных растворителей

Мононенасыщенные триглицериды, содержащие кислотный радикал в транс-форме, очень сходны по структуре и характеру полиморфизма с глицеридами соответствующих насыщенных кислот. Так, например, триэлаидин и дистеаро-2-элаидин аналогичны тристеарину, а дипальмито-2-элаидин — дипальмито-2-стеарину и существуют в тех же полиморфных формах.

Несколько иным является характер полиморфизма мононенасыщенных триглицеридов, содержащих кислотный радикал в цис-форме. Соединения этого класса были найдены в пяти полиморфных формах, а именно: γ , α , β'' , β' и β в порядке возрастания точек плавления. Форма β'' является метастабильной наклонной формой с цепью тройной длины.

Малые интервалы триглицеридов, как уже указывалось, резко различны для разных полиморфных форм и могут успешно использоваться для их идентификации: γ -форма характеризуется единственным малым интервалом, равным $4,2 \text{ \AA}$; большой интервал отсутствует; α -форма также характеризуется единственным малым интервалом, равным $\sim 4,2 \text{ \AA}$, но при наличии большого интервала; β' -форма дает линии в интервале $3,8\text{--}4,4 \text{ \AA}$ (так называемая узкая полоса), из которых наиболее интенсивными чаще всего бывают линии, соответствующие $4,2 \text{ \AA}$ и $3,8 \text{ \AA}$; β -форма дает линии в более широком, нежели β' -форма, интервале, а именно $3,7 \text{ \AA} \text{--} 5,3 \text{ \AA}$ (так называемая широкая полоса), из них наиболее интенсивной обычно является линия, соответствующая $\sim 4,6 \text{ \AA}$.

Исключением из этого правила служат насыщенные двухкислотные триглицериды ряда $C_n C_{n+2} C_n$, а также трехкислотные триглицериды $C_{18}C_{16}C_{10}$, $C_{18}C_{14}C_{10}$, $C_{18}C_{12}C_{10}$ и $C_{14}C_{12}C_{10}$, у которых β -формы дают интервалы $3,8$ и $4,2 \text{ \AA}$ и не дают интервала $4,6 \text{ \AA}$.

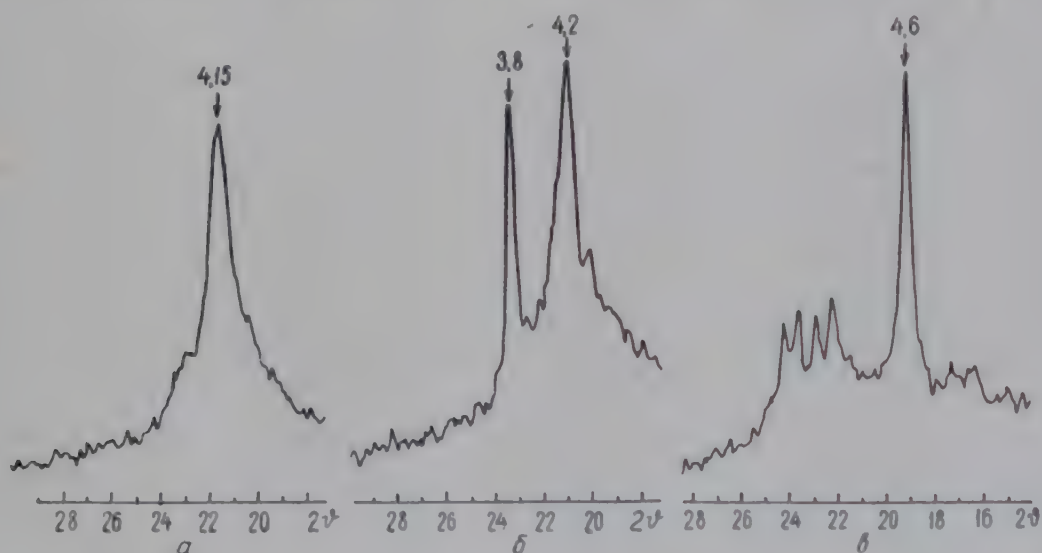


Рис. 267. Типичные спектры малых интервалов триглицеридов:
а — α -форма; б — β' -форма; в — β -форма

В системе L в основу классификации полиморфных форм триглицеридов положены значения малых интервалов кристаллической структуры (рис. 267 и табл. 154) [14]. Существование стекловидной γ -формы этой системой полностью отрицается. Точки плавления, приписываемые системой М γ - и α -формам, отнесены соответственно к α - и β' -модификациям. Интерпретация β -формы обеими системами в большинстве случаев совпадает.

В тех случаях, когда возникает необходимость различать символы полиморфных форм обеих систем, к ним приписывают ин-

дексы М и L соответственно. Например, α_M и α_L , β'_M и β'_L и т. д. В дальнейшем применен указанный способ обозначения полиморфных форм триглицеридов.

Таблица 154

Поли- морфная форма (система L)	Характеристика малых интервалов	Предполагаемая кристаллографиче- ская система
α	Одиночный резкий дифракционный максимум, соответствующий интервалу 4,15 Å	Гексагональная
β'	Обычно два (но изредка больше) резких дифракционных максимума, соответствующих интервалам 4,2 и 3,8 Å	Моноклинная
β	Резкий (обычно очень резкий) дифракционный максимум, соответствующий интервалу 4,6 Å наряду с максимумами меньшей интенсивности	Триклинная

Помимо главных полиморфных форм, перечисленных в табл. 154, для отдельных триглицеридов найдены дополнительные формы, названные суб- α и супер- α , суб- β' , суб-А- β и суб-В- β . Здесь эти формы, как редко встречающиеся, не рассматриваются.

Хотя молекулы глицерида представляют сложные образования, углеродные цепи их кислот обладают типичным для алифатических соединений расположением. При кристаллизации они образуют, как обычно, систему отражающих плоскостей (001), которой соответствует большой интервал d_{001} , связанный с длиной молекулы. Малые интервалы характеризуют боковые расстояния между углеродными цепями кислотных радикалов. Углеродные цепи в общем случае наклонены к системе отражающих плоскостей (001) под некоторым углом.

На основании данных рентгеноструктурного анализа для глицеридов был предложен ряд гипотетических структур.

Триглицериды

Для молекулы триглицерида была предложена [15] модель камертона (рис. 268).

Соседние молекулы в процессе кристаллизации располагаются, по-видимому антипараллельно, образуя так называемую структуру с цепью двойной длины (ЛДЦ). Метильные группы при этом образуют совершенно одинаковые отражающие плоскости (001). Молекулы расположены либо перпендикулярно к этим плоскостям (α -форма), либо наклонно (рис. 269), под различными углами (β' - и β -формы).

Подобную структуру приписывают простым насыщенным триглицеридам, двухкислотным насыщенным триглицеридам с различием в длине цепей кислотных радикалов не более чем на два

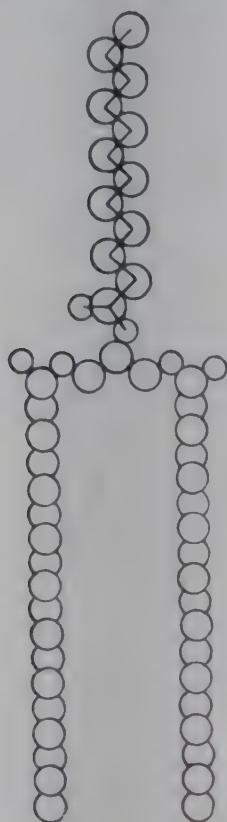


Рис. 268. Молекула триглицерида (камертонная модель)

Большие кружки — атомы углерода; малые кружки — атомы кислорода; атомы водорода на схеме не показаны

атома углерода, а также аналогичным простым и двухкислотным ненасыщенным триглицеридам с кислотными радикалами в транс-форме.

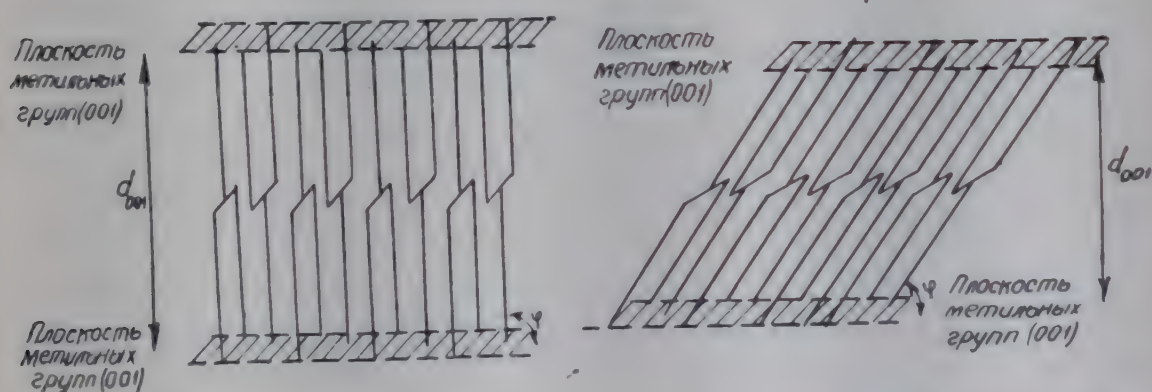


Рис. 269. Схематическое изображение структур с двойной длиной цепи (ДЛЦ) триглицеридов

Для многих двухкислотных насыщенным триглицеридов с цепями, отличающимися друг от друга на четыре и более атома углерода, аналогичных ненасыщенным триглицеридов в транс-

форме, большинства трехкислотных насыщенных и всех олеодинасыщенных триглицеридов часто наблюдается значительное увеличение больших интервалов. Для объяснения этого явления были предложены [16] структуры с тройной длиной цепи (ТДЦ). Симметричным молекулам приписывается при этом структура «камертона», несимметричным и трехкислотным — структура «стула», в большей степени отвечающая требованиям симметрии (рис. 270). Такие структуры хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментально величинами больших интервалов, хотя и не являются бесспорными [12].

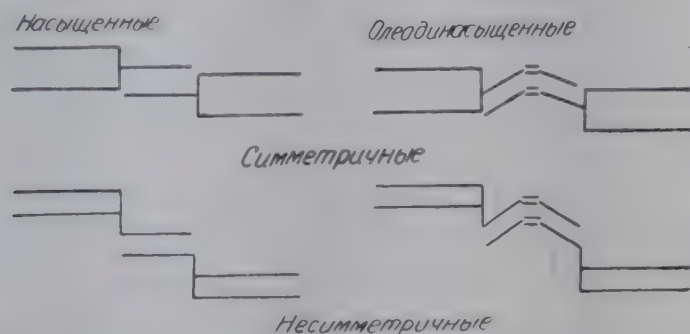


Рис. 270. Схематическое изображение структур с тройной длиной цепи (ТДЦ) триглицеридов

Однокислотные триглицериды образуют камертонные структуры с двойной длиной цепи (ДДЦ) (см. рис. 269). Для них хорошо выполняется линейная зависимость большого интервала от числа углеродных атомов в кислотном радикале (рис. 271). Точки

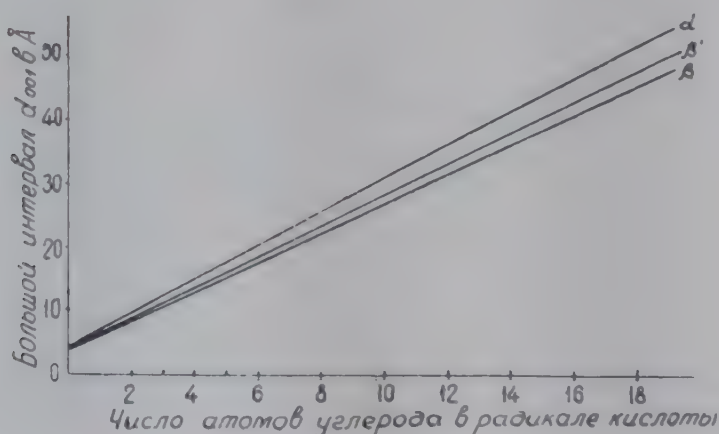


Рис. 271. Зависимость большого интервала однокислотных насыщенных триглицеридов от числа атомов углерода в радикале кислоты

плавления β-модификации показывают характерное для наклонных форм соединений с длинной цепью чередование: четнокис-

лотные триглицериды плавятся при более высокой температуре, чем нечетнокислотные с числом углеродных атомов на единицу бóльшим. Точки плавления и большие интервалы однокислотных триглицеридов, классифицированные в системах М и L, приведены в табл. 155.

Т а б л и ц а 155

Однокислотный триглицерид	Число углеродных атомов в кислотных радикалах	Точка плавления в °С				Большие интервалы d_{001} в Å		
		γ_M α_L	α_M β'_L	β'_M	β	α	β'	β
Трикаприлин . . .	10—10—10	—15,0	18,0	—	31,5	—	—	26,8
Триундецилин . .	11—11—11	1,0	26,5	29,0	30,5	33,0	29,5	29,6
Трилаурин	12—12—12	15,0	35,0	—	46,4	35,6	32,85	31,2
Тритридецилин . .	13—13—13	25,0	41,0	42,5	44,0	37,7	34,2	34,1
Тримиристин . . .	14—14—14	33,0	46,5	54,5	57,0	41,2	37,65	35,8
Трипентадецилин .	15—15—15	40,0	51,5	53,0	54,0	42,9	39,1	38,9
Трипальмитин . . .	16—16—16	45,0	56,0	63,5	66,4	45,6	42,3	40,6
Тримаргарин . . .	17—17—17	50,0	61,0	62,5	64,0	48,5	43,7	43,5
Тристеарин	18—18—18	54,5	65,0	70,0	72,0	50,6	46,8	45,6
Трипетрозелаидин .	18—18—18	18,8	—	—	52,5	49,5	—	44,6
Триолеин	18—18—18	32,0	—12,0	—	5,5	45,2	45,8	43,3
Триэлаидин	18—18—18	15,5	37,0	—	42,4	49,6	48,0	44,6
Триэрукин	22—22—22	6,0	17,0	25,0	30,0	—	54,7	51,1
Трибрасидин . . .	22—22—22	43,0	50,0	—	59,0	59,3	—	53,6

Насыщенные двухкислотные триглицериды с различием в длине кислотных радикалов на 2 атома углерода образуют во всех, без исключения, формах структуры с двойной длиной цепи (ДДЦ).

При бóльших различиях в длине цепи у α -форм сохраняется структура с двойной длиной цепи (ДДЦ), у β' - и β -форм возможно образование структур с тройной длиной цепи (ТДЦ).

Двухкислотные триглицериды	Точки плавления в °С				Большие интервалы d_{001} в Å				
	Число угле- родных ато- мов в кис- лотных радикалах	γ	α	β'	β	α	β'	β	
									4
1	3	2							
1,2-дикапринолаурин	10—10—12	M	0	17,5	26,0	30,0	—	—	28,4
1,3-дикапринолаурин	10—12—10	M	6,0	25,0	34,0	37,5	—	—	29,0
1-капринодилаурин	10—12—12	M	5,0	26,0	31,0	35,5	—	30,4	31,8
2-капринодилаурин	12—10—12	M	2,0	23,0	33,0	38,5	—	—	30,0
1,2-дикаприномиристин	10—10—14	M	3,0	20,0	31,0	34,5	—	31,3	47,5
1,3-дикаприномиристин	10—14—10	M	3,0	21,0	30,0	34,0	—	30,3	46,5
1-капринодимиристин	10—14—14	M	15,0	32,0	38,0	43,5	—	33,8	35,2
2-капринодимиристин	14—10—14	M	16,0	37,0	40,0	43,5	—	33,7	52,5
1,2-дилауромиристин	12—12—14	M	19,0	33,5	39,0	43,5	—	34,5	33,0
1,3-дилауромиристин	12—14—12	M	24,0	37,0	44,0	48,0	—	34,5	33,6
1-лауродимиристин	12—14—14	M	22,0	37,0	42,0	46,5	—	35,3	36,5
2-лауродимиристин	14—12—14	M	24,0	35,0	45,0	50,0	—	36,7	34,7
1,2-диацетопальмитин	2—2—16	L	—	22,4	—	42,3	(суб- α) 39,6 34,7	—	31,5
2-ацетодипальмитин	16—2—16	L	(суб- α) 28,4	—	—	54,8	34,1 25,7	—	47,2
1,2-дибутиропальмитин	4—4—16	L	—	2,9	—	—	(суб- α) 30,9 39,6	—	—
2-бутиродипальмитин	16—4—16	L	—	20,6 (суб- пер- α) 32,6	—	46,5	25,9	—	45,0
1,2-дикапронопальмитин	6—6—16	L	(суб- α) 7,4	—	12,0	—	(суб- α) 43,2	39,7	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2-капронодипальмитин	L	16—6—16	(суб-α) 13,4	—	(суб-β) 40,5	44,5	(суб-α) 53,7	—	52,5
1,2-дикапринопальмитин	M	10—10—16	2,0	24,0	32,0	35,0	—	—	49,7
1,3-дикапринопальмитин	M	10—16—10	6,0	27,0	36,0	40,0	—	—	49,5
1-капринодипальмитин	M	10—16—16	23,0	37,0	41,0	45,5	—	74,1	56,2
2-капринодипальмитин	M	16—10—16	20,0	42,0	48,0	51,5	39,0	74,0	56,5
1,2-дилаурилопальмитин	M	12—12—16	20,0	33,0	43,0	46,5	—	36,2	54,6
1,3-дилаурилопальмитин	M	12—16—12	19,0	35,0	42,5	45,5	—	36,6	35,5
1-лаурилодипальмитин	M	12—16—16	32,0	45,0	49,5	54,0	43,4	38,5	39,8
2-лаурилодипальмитин	M	16—12—16	34,0	47,0	50,0	53,5	44,6	77,0	59,6
1,2-димиристопальмитин	M	14—14—16	34,0	45,5	50,5	54,0	42,8	39,5	37,7
1,3-димиристопальмитин	M	14—16—14	38,0	35,6	46,5	58,5	45,0	39,7	38,1
1-миристорипальмитин	M	14—16—16	36,0	49,0	55,0	57,0	43,9	40,3	41,5
2-миристорипальмитин	M	16—14—16	37,0	46,0	55,0	60,0	44,4	42,4	39,0
1,2-триацетостеарин	L	2—2—18	—	40,1	47,0	47,8	36,5	—	34,0
2-ацетодистеарин	L	18—2—18	(суб-α) 40,4	34,1	—	62,8	(суб-α)	—	52,1
1,2-дипропиостеарин	L	3—3—18	—	23,5	—	31,7	28,2	—	34,1
1,2-дибутиростеарин	L	4—4—18	—	15,6	—	—	39,5	—	—
2-бутиродистеарин	L	18—4—18	—	33,4	—	54,8	42,3	—	48,4
1,2-дикапроностеарин	L	6—6—18	(суб-α) 6,0	—	16,9	21,2	28,5	41,2	38,3
2-капронодистеарин	L	18—6—18	—	27,7	46,0	53,1	—	—	56,8
1,2-дикаприностеарин	M	10—10—18	10,0	32,0	38,0	41,0	30,0	—	52,6
1,3-дикаприностеарин	M	10—18—10	5,0	34,0	40,0	44,5	51,0	—	51,6
1-капринодистеарин	M	10—18—18	33,0	42,5	46,0	49,0	—	60,0	—
2-капринодистеарин	M	18—10—18	30,0	47,0	53,0	57,0	73,7	76,3	61,2
1,2-дилауриостеарин	M	12—12—18	20,0	31,0	41,5	45,0	41,7	38,7	57,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,3-дилауростеарин	M	12-18-12	21,0	38,0	43,0	61,5	40,8	37,5	56,8
1-лауродистеарин	M	12-18-18	36,0	47,0	52,0	54,0	47,4	42,8	—
2-лауродистеарин	M	18-12-18	36,0	52,0	58,0	60,5	47,1	42,4	63,7
1,2-димиристостеарин	M	14-14-18	36,0	46,0	52,0	56,0	46,4	41,7	61,4
1,3-димиристостеарин	M	14-18-14	33,0	47,0	53,0	55,0	44,5	41,0	40,0
1-миристодистеарин	M	14-18-18	44,0	54,0	57,5	62,0	44,0	43,4	45,0
2-миристодистеарин	M	18-14-18	44,2	56,6	59,3	63,8	49,5	44,7	65,8
1,2-дипальмитостеарин	M	16-16-18	46,5	55,0	59,5	62,5	47,6	85,0	42,5
1,3-дипальмитостеарин	M	16-18-16	49,0	47,4	57,7-61,7	68,0	50,2	44,7	43,2
1-пальмитодистеарин	M	16-18-18	50,0	46,5	68,6	65,0	46,6	42,75	46,5
2-пальмитодистеарин	M	18-16-18	50,0	50,6	61,1-65	62,5	50,3	47,5	44,7
1,3-дипальмитозелаидин	M	16-18-16	33,0	51,8	64,0	68,0	49,2	44,3	44,2
1-пальмитодизелаидин	L	16-18-18	—	42,0	69,0	55,0	45,5	44,7	43,1
2-пальмитодизелаидин	L	18-16-18	—	36,8	52,5	53,3	48,8	43,0	42,05
1,3-дистеарозелаидин	M	18-18-18	40,0	22,8	33,0	40,3	48,6	44,3	44,1
1-стеародизелаидин	L	18-18-18	—	26,0	32,0	44,5	51,2	44,1	43,2
2-стеародизелаидин	L	18-18-18	—	46,0	58,0	61,0	50,5	47,2	44,9
1,3-дипальмитопетрозелаидин	L	16-18-16	—	42,9	47,0	59,6	48,7	—	44,75
1-пальмитодипетрозелаидин	L	16-18-18	—	28,8	—	50,1	—	45,9	44,8
1,2-дистеаропетрозелаидин	L	18-18-18	—	34,0	43,2	—	47,5	42,7	41,7
				35,9	54,3	54,9	48,9	45,3	43,4
				26,4	35,9	46,4	50,8	—	44,8
				43,4	—	62,6			

	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1-стеародипетрозелаидин	L	18—18—18	—	31,5	—	55,0	50,5	—	44,6
1,3-дипальмитобегенин	L	16—22—16	—	47,4	61,5	66,6	50,0	46,0	70,4
1-пальмитодибегенин	L	16—22—22	—	55,9	66,1	—	57,4 (суб-α)	52,4	—
1,3-дистеаробегенин	L	18—22—18	—	56,0	64,0	70,6	58,9	49,4	75,1
1-стеародибегенин	L	18—22—22	—	61,3	71,5	73,5	59,1 (суб-α) 61,4	53,3	54,6

Примечания: 1. Индекс символа указывает, в какой системе произведена идентификация полиморфных форм.
2. При существенном расхождении в значениях приводятся данные различных авторов.

Триглицериды, у которых кислотные радикалы резко различны по своей длине (диацето-, дибутиро- и дикапронопальмитины или стеарины), обычно образуют структуры ТДЦ.

Вместе с тем у симметричных 2-ацето-, 2-бутиро и 2-капринодипальмитинов и дистеаринов в α -форме наблюдаются структуры с одинарной длиной цепи (рис. 272).



Рис. 272. Схематическое изображение структуры с одинарной длиной цепи

Точки плавления и большие интервалы двухкислотных триглицеридов приведены в табл. 156.

Насыщенные трехкислотные триглицериды [10]. Изучено лишь небольшое число соединений этой обширной группы триглицеридов. Значительная часть соединений наблюдается в структурах с тройной длиной цепи (ТДЦ).

Точки плавления и большие интервалы трехкислотных триглицеридов приведены в табл. 157.

Таблица 157

Трехкислотные триглицериды	Число углеродных атомов в кислотных радикалах	Точка плавления в °C			Большие интервалы d_{001} в Å		
		α_m	β'_m	β_m	α_m	β'_m	β_m
1-каприно-2-лауро-3-миристин	10—12—14	22,0	34,0	37,0	—	—	33,4
1-лауро-2-миристо-3-пальмитин	12—14—16	37,0	44,0	49,0	—	—	35,7
1-каприно-2-лауро-3-стеарин	10—12—18	14,5	40,0	44,0	—	53,0	35,6
2-каприно-1-лауро-3-стеарин	12—10—18	22,3	41,8	—	—	—	54,9
1-каприно-2-миристо-3-стеарин	10—14—18	21,5	42,0	45,0	—	54,3	56,1
2-каприно-1-миристо-3-стеарин	14—10—18	14,0	50,1	52,5	—	—	57,3
1-каприно-2-пальмито-3-стеарин	10—16—18	26,1	46,5	50,0	—	59,0	38,5
2-каприно-1-пальмито-3-стеарин	16—10—18	20,1	53,8	55,0	—	—	60,0
1-лауро-2-миристо-3-стеарин	12—14—18	27,5	45,5	49,5	—	40,1	59,6
2-лауро-1-миристо-3-стеарин	14—12—18	28,8	51,9	55,0	—	—	59,8
1-лауро-2-пальмито-3-стеарин	12—16—18	33,4	47,0	52,0	—	43,3	62,4
2-лауро-1-пальмито-3-стеарин	16—12—18	32,0	56,0	57,5	—	—	61,2
1-миристо-2-пальмито-3-стеарин	14—16—18	40,3	56,0	58,5	—	—	40,5
2-миристо-1-пальмито-3-стеарин	16—14—18	40,6	56,1	59,5	—	41,5	63,4

Олеодинасыщенные триглицериды [17, 18, 19]. Весьма важные для практических целей закономерности установлены для олеодинасыщенных триглицеридов. Эти закономерности являются общими как для двухкислотных, так и трехкислотных глицеридов.

Если для симметричных 2-олеодинасыщенных триглицеридов стабильной формой является β -форма со структурой с тройной длиной цепи (β -3), то у несимметричных 1-олеодинасыщенных триглицеридов β -форма вообще отсутствует и стабильной для них является β' -форма со структурой с двойной длиной цепи (β'_L -2; β'_M) или с тройной длиной цепи (β'_L -3; β''_M).

Точки плавления и большие интервалы двух- и трехкислотных олеодинасыщенных триглицеридов представлены в табл. 158, малые интервалы — в табл. 159.

Диглицериды [19, 12]

Большие интервалы были получены для двух форм симметричных однокислотных 1,3-диглицеридов. Обе формы являются наклонными и отвечают структуре с двойной длиной цепи. Молекулы, по-видимому, обращены друг к другу гидроксильными группами (рис. 273). Одни авторы обозначают эти формы β'_M и β_M , другие рассматривают их как две модификации β -формы (β_L -a и β_L -b), основываясь на присутствии в спектрах малых интервалов обеих форм интенсивной линии 4,6 А.

Несимметричные однокислотные 1,2-диглицериды могут существовать в двух полиморфных формах, обозначенных в системе М α_M и β_M и в системе L α_L и β'_L . Для 1,2-диглицеридов не исключена возможность структур, изображенных на рис. 274. Для однокислотных диглицеридов хорошо выполняется линейная зависимость больших интервалов от числа углеродных атомов



Рис. 273. Взаимное расположение молекул в структурах симметричных диглицеридов

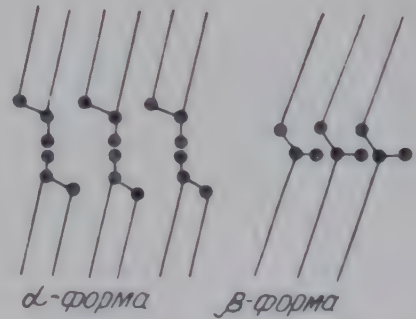


Рис. 274. Возможное взаимное расположение молекул в структурах несимметричных диглицеридов

в кислотном радикале (рис. 275). Симметричные двухкислотные диглицериды имеют кристаллическую структуру, подобную структуре однокислотных симметричных диглицеридов.

Олеодинасыщенные триглицериды	Число ато- мов углеро- да в кис- лотных ра- дикалах	Точка плавления в °С					Большие интервалы d_{001} в Å				
		γ_M	α_L-3	α_L-2	β'_L-3	β'_L-2	α_L-3	α_L-2	β'_L-3	β'_L-2	
				α_M	β'_M	β_M		α_M	β'_M	β_M	
Симметричные											
2-олеодикаприн	10—18—10	(—16,4)		(—10,2)	(0,6)	(6,2)					(49,0)
2-олеодимиристин	14—18—14	(2)		(11)	(26,5)	(28,5)				(39,1)	(56,7)
2-олеодипальмитин	16—18—16	(12)		18	33,5	38,3				42,5	60,9
2-олеодистеарин	18—18—18	(23)	22,4	(21,5)	(29,0)	(37,5)	80	45,7	(68,5)	(42,1)	(60,7)
2-олеопальмитостеарин	16—18—18			(29,5)	35	44,3		(50,3)	68	(45,2)	64
				18,2	(37)	(43,5)		47,8	66,8	44	(64,8)
					33	38					63,1
Несимметричные											
1-олеодипальмитин	18—16—16		18,5		35,2				65,3		
1-олеодистеарин	18—18—18		30,4		43,5				70,8		
1-олео-2-пальмито-3-стеарин	18—16—18			25,3	40		80	40,3	66,9		
1-олео-3-пальмито-2-стеарин	18—18—16				39,8	40,2			67,6	43,6	

Примечания: 1. Данные в скобках отвечают символам полиморфных форм с индексом М, данные без скобок — символам с индексом L.

2. Помимо указанных в таблице основных полиморфных форм oleодинасыщенных триглицеридов, найдены для 2-олео-1-пальмито-3-стеарина суб- α -форма с большим интервалом 75 Å; для 3-олео-1-пальмито-2-стеарина — суб- α -форма с большим интервалом 40,6 Å и суб- β' -форма с большим интервалом 77 Å; для 3-олео-2-пальмито-1-стеарина — суб- α -форма с большим интервалом 40,3 Å и суб- β' -форма с большим интервалом 68,5 Å [12].

Олеодинасы- щенные три- глицериды	Число ато- мов угле- рода в кис- лотном радикале	Малые интервалы в Å				
		α_L-3	α_L-2 α_M	β'_L-3 β''_M	β'_L-2 β'_M	β_L-3 β_M

Симметричные

2-олеодимирис- тин	14—18—14				4,23и; 3,92и	5,43с; 5,17м; 4,58ои; 4,04с; 3,84с; 3,68с
2-олеодипаль- митин	16—18—16		4,14и	5,21м; 4,74и; 4,42с; 3,87ои; 3,58с	4,27ои; 3,97и	5,42м; 4,56ои; 4,04с; 3,65с+
2-олеодистеа- рин	18—18—18	4,19ои	4,17и	4,59м; 4,40м; 4,21с; 4,07с; 3,76с	4,32и; 4,11с; 3,85с	5,44с; 4,62ои; 4,01с; 3,86м; 3,78с; 3,64с
2-олеопальми- тостеарин	16—18—18		4,16и	6,06м—; 5,56м; 4,56с—; 4,36с; 4,11и+; 3,84и; 3,68ом	4,30с; 4,08и; 3,77с	5,42с; 5,15м; 4,58ои; 4,24ом; 4,05с; 3,86с; 3,72и; 3,51м

Несимметричные

1-олеодипаль- митин	18—16—16	4,13ои		5,94м; 5,51м+; 4,99м; 4,65с; 4,42м; 4,20м+; 4,05и+; 3,77и		
1-олеодистеа- рин	18—18—18	4,13ои		7,37м—; 5,50м; 5,10м; 4,64с; 4,39м; 4,23м+; 4,06и; 3,79и		
1-олео-2-паль- мито-3-стеа- рин	18—16—18		4,13ои	6,21ом; 4,63м+; 4,23с; 4,17ои; 4,02м; 3,78с; 3,66с		
1-олео-3-паль- мито-2-стеа- рин	18—18—16			6,13ом; 5,48с; 5,21ом; 4,38с—; 4,20ои; 4,03с; 3,82и; 3,56м	4,35с; 4,19и+; 3,86и	

Большие интервалы и точки плавления диглицеридов представлены в табл. 160, 161 и 162.

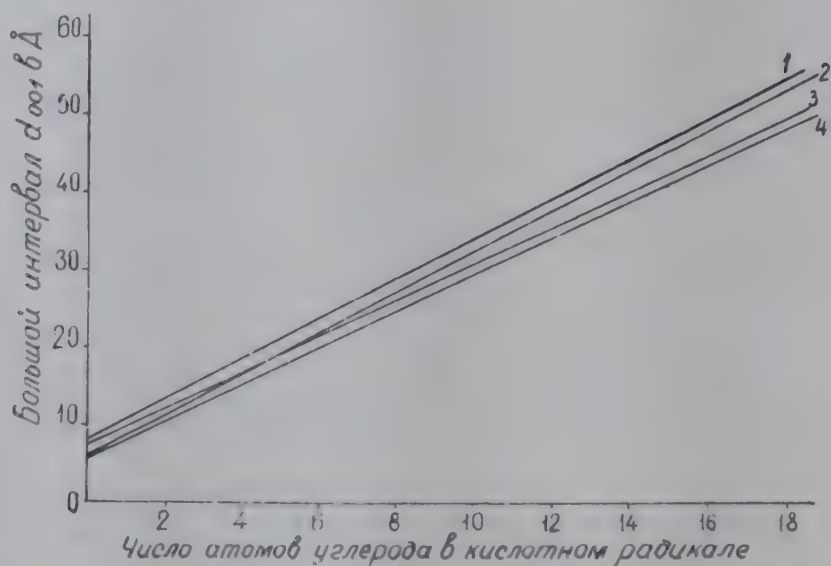


Рис. 275. Зависимость большого интервала однокислотных диглицеридов от числа атомов углерода в радикале кислоты: 1 — несимметричные, α_M -форма; 2 — симметричные, α_M -форма; 3 — симметричные, β_M -форма; 4 — несимметричные, β_M -форма

Таблица 160

Симметричные однокислотные диглицериды	Число углерод- ных ато- мов в кис- лотных радика- лах	Точка плавления в °C			Большие интер- валы d_{001} в Å	
		α	β'	β	β'_M β_{L-a}	β_M β_{L-b}
1, 3-дикаприн	10—10	37,0	42,0	44,5	—	32,5
1, 3-диундецилин	11—11	43,5	47,0	49,0	33,2	35,2
1, 3-дилаурин	12—12	49,5	54,0	56,85	35,7	37,4
1, 3-дитридецилин	13—13	54,5	57,0	59,5	38,1	40,4
1, 3-димиристин	14—14	60,0	63,0	65,5	40,5	42,6
1, 3-дипентадецилин . . .	15—15	63,5	66,5	68,5	42,5	45,0
1, 3-дипальмитин	16—16	68,0	—	72,5	44,7	47,4
1, 3-димаргарин	17—17	71,5	—	74,5	—	47,7
1, 3-дистеарин	18—18	74,0	—	78,0	49,5	52,8
1, 3-диолеин	18—18	18,0	—	25,0	—	39,7
1, 3-диэладин	18—18	49,0	53,0	55,0	49,8	52,6
1, 3-дилинолин	18—18	—	—	-2,6	—	45,2
1, 3-дилиноленин	18—18	—	—	-12,3	—	40,3
1, 3-диэрукин	22—22	41,0	44,5	46,5	46,4	47,8
1, 3-дибрассидин	22—22	63,5	66,5	68,5	58,8	62,1

Таблица 161

Несимметричные однокислотные диглицериды	Число углеродных атомов в кислотном радикале	Точка плавления в °С		Большие интервалы d_{001} в Å	
		α_M α_L	β_M β'_L	α_M α_L	β_M β'_L
1, 2-дилаурин	12—12	20,0	39,0 (38,2)	39,2	34,1
1, 2-димиристин	14—14	37,5	54,0 (51,7)	44,4	38,8
1, 2-дипальмитин	16—16	50,0 (47,7)	64,0 (61,0)	49,3	43,5
1, 2-дистеарин	18—18	59,5	68,5 (71,0)	54,5	48,3

Примечание. Данные в скобках относятся к символам с индексом L.

Таблица 162

Двухкислотные диглицериды	Число углеродных атомов в кислотных радикалах	Точка плавления в °С			Большие интервалы d_{001} в Å
		α	β'	β	β
1-каприно-3-миристин	10—14	39,0	44,0	48,0	38,0
1-лауро-3-пальмитин	12—16	51,0	56,0	59,5	42,7
1-миристо-3-стеарин	14—18	56,0	63,0	67,0	47,6
1-стеаро-3-олеин	18—18	—	—	52,0	48,2
					39,0
1-стеаро-3-элаидин	18—18	—	—	65,5	52,6
					50,6
1-олео-3-элаидин	18—18	—	—	28,8	48,8

Примечание. Для 1-стеаро-3-олеина и 1-стеаро-3-элаидина найдены две β -формы, однако приписать их с определенностью β_L -а или β_L -b-форме не удалось.

Моноглицериды [10, 12]

Кристаллическая структура моноглицеридов характеризуется двойной длиной цепи.

Рентгеновские исследования показали наличие обычного типа полиморфизма у несимметричных моноглицеридов, однако значения больших интервалов для β' - и β -форм этих глицеридов одинаковы. У симметричных моноглицеридов полиморфизм не обнаружен. Наличие интенсивного дифракционного максимума 4,6 Å среди малых интервалов этих глицеридов позволяет приписать им структуру β -формы.

У моноглицеридов наблюдается линейная зависимость больших интервалов от числа углеродных атомов в кислотном радикале (рис. 276). Цепи симметричных моноглицеридов в β -форме наклонены к плоскостям (001) сильнее, так что 1-моноглицерид с кислотным радикалом C_n и 2-моноглицерид с цепью C_{n+2} имеют примерно одинаковые большие интервалы.

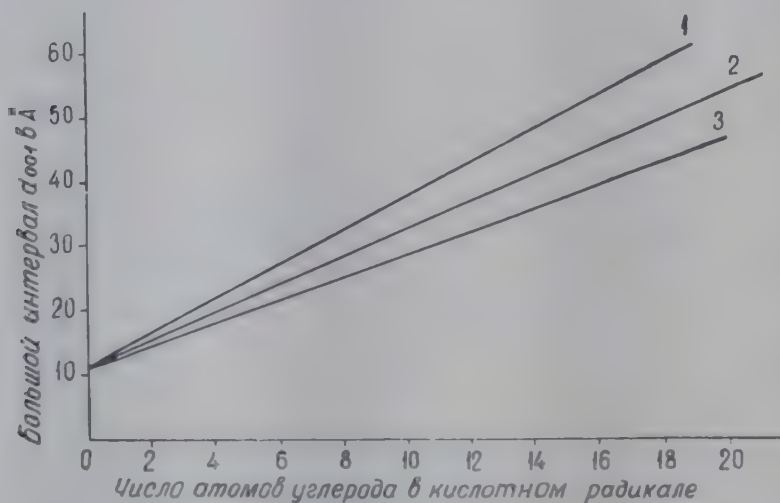
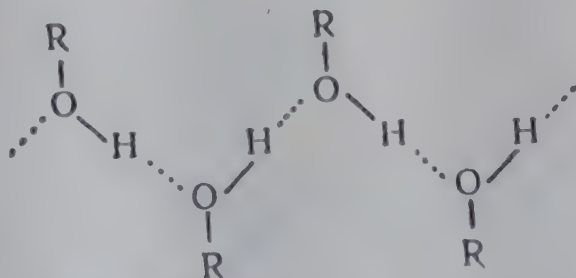


Рис. 276. Зависимость большого интервала моноглицеридов от числа атомов углерода в радикале кислоты: 1 — несимметричные, α -форма, 2 — несимметричные, β -форма; 3 — симметричные, β' -форма

Точки плавления четнокислотных и нечетнокислотных моноглицеридов чередуются как в β -, так и в β' -форме. Большие интервалы и точки плавления моноглицеридов представлены в табл. 163.

ПЕРВИЧНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ СПИРТЫ [20, 21, 22]

В кристаллических спиртах молекулы соединены водородными связями в полимеры типа



Этот полимер представляет собой бимолекулярный слой, подобный образуемому молекулами жирных кислот с той лишь разницей, что, в отличие от последних, водородные связи, возникающие

между отдельными молекулами спиртов, не образуют замкнутого кольца.

Таблица 163

Моноглицериды	Число угле- родных атомов в кис- лотных радика- лах	Точка плавления в °С				Большие интервалы d ₀₀₁ в Å	
		Суб-α _L	α	β'	β	α	β
1-Каприн	10	8,0	27,0	49,0	53,0	37,2	32,9
2-Каприн	10	—	—	—	40,4	—	29,4
1-Ундецилин	11	3,0	36,5	52,0	56,5	40,2	35,2
1-Лаурин	12	15,0	44,0	59,5	63,0	43,2	37,3
2-Лаурин	12	—	—	—	51,0	—	32,8
1-Тридецилин	13	9,0	50,0	61,0	65,0	46,2	39,6
1-Миристин	14	24,0	56,0	67,5	70,5	—	41,5
2-Миристин	14	—	—	—	61,2	—	36,2
1-Пентадецилин	15	17,0	62,0	69,0	72,0	51,3	43,8
1-Пальмитин	16	34,0	66,5	74,0	77,0	суб-α 45,5	45,8
2-Пальмитин	16	—	—	—	68,5	—	40,1
1-Маргарин	17	28,0	70,0	74,5	77,0	—	48,2
1-Стеарин	18	47,5	74,0	79,0	81,5	58,3 суб-α 50,3	50,0
2-Стеарин	18	—	—	—	74,5	—	43,8
1-Арахин	20	—	77,0	81,5	83,5	—	54,4
1-Олеин	18	γ _m 12,5	25,0	32,0	35,0	—	49,5
1-Элаидин	18	γ _m 29,5	42,0	56,0	58,5	—	50,3
1-Эрукин	22	γ _m 15,0	36,0	47,0	50,0	—	58,3
1-Брассидин	22	γ _m 37,0	62,0	68,5	71,0	—	58,8

Гомологический ряд первичных насыщенных спиртов изучен довольно подробно от C₁₀ до C₃₆. Спирты с четным числом углеродных атомов в молекуле существуют в двух полиморфных формах — вертикальной (α) и наклонной (β). Кристаллизация при затвердевании расплава приводит к образованию вертикальной α-формы. Низкотемпературная кристаллизация из неполярных растворителей дает наклонную β-форму с углом наклона углеродных цепей к плоскости метильных групп около 57°. Несколько изученных спиртов с нечетным числом углеродных атомов в цепи было найдено только в α-форме.

Для каждой полиморфной формы хорошо выполняется линейная зависимость большого интервала от числа углеродных атомов в цепи, причем большие интервалы четных и нечетных спиртов в α-форме ложатся на одну прямую (рис. 277).
Большие и малые интервалы спиртов представлены в табл. 164.

Таблица 164

Число углерод- ных атомов в цепи насыщен- ных спиртов	Температура плавления в °С	Большие интервалы d_{001} в Å	
		α -форма	β -форма
10	7,0	29,9	—
12	24,0	35,0	—
14	38,3	40,0	33,0
16	49,6	45,0	37,3
18	59,0	50,1	41,6
22	70,8	—	50,0
24	74,8	—	54,25
26	79,5—79,8	70,7	57,95
27	81,2—81,6	72,95	—
28	83,2—83,4	75,95	62,15
29	84,6—85,0	78,0	—
30	86,3—86,5	—	66,53
32	89,3—89,5	—	71,0
34	91,9—92,2	90,8	74,64
36	93,2—93,6	—	80,28

Малые интервалы в Å	
α -форма	4,09ои; 3,63и; 3,30с; 2,92с; 2,49с; 2,20с; 2,05с.
β -форма	4,08ои; 3,70и; 3,52и; 3,23с; 2,47и; 2,20с.

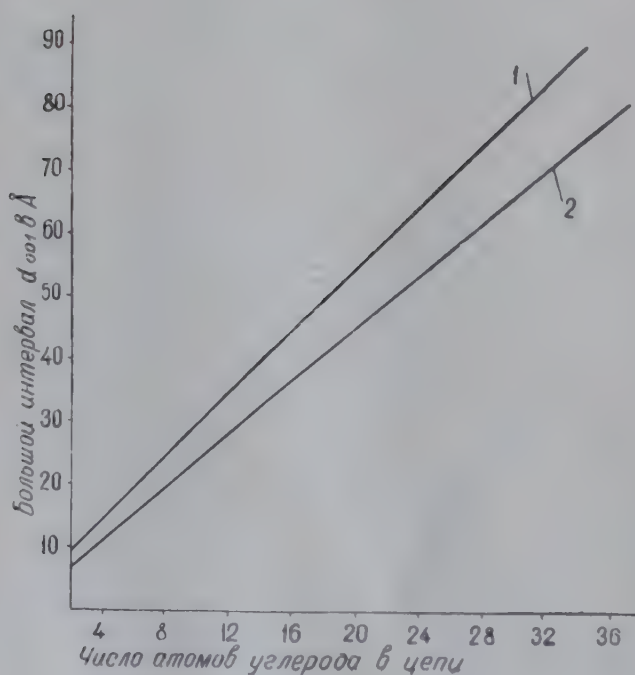


Рис. 277. Зависимость большого интервала первичных насыщенных спиртов от числа атомов углерода в цепи: 1— α -форма; 2— β -форма

СМЕСИ СОЕДИНЕНИЙ С ДЛИННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПЬЮ

При исследовании смесей методы рентгеноструктурного анализа позволяют отличать эвтектическую (механическую) смесь несходных кристаллов от твердого раствора структурно совместимых компонентов.

На рентгенограмме эвтектической смеси наблюдается ряд совокупностей дифракционных максимумов, соответствующих неизменным интервалам кристаллической структуры чистых компонентов и характеризующих многофазную систему.

Содержание компонентов в подобной смеси можно определять по соотношению интенсивностей пары выбранных для сравнения дифракционных максимумов, построив по эталонным смесям соответствующую кривую. Хорошей иллюстрацией к указанному служит метод определения изомерного состава 9, 10-диоксистеариновых кислот [23]. Трео- и эритро-изомеры вследствие резкого различия в структуре не обладают взаимной растворимостью и при кристаллизации из раствора образуют эвтектическую смесь.

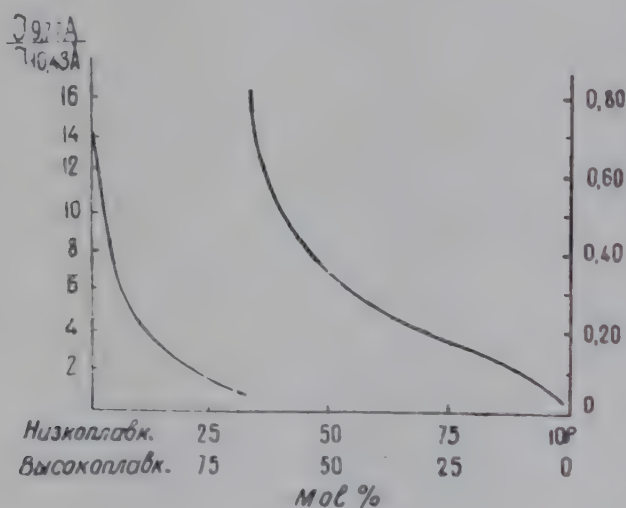


Рис. 278. Графики для количественного фазового анализа смеси низкоплавкой и высокоплавкой (цис- и транс-) 9, 10-диоксистеариновых кислот

На рис. 278 приведена кривая зависимости отношения интенсивностей линии 9,77 Å низкоплавкого изомера к линии 10,43 Å высокоплавкого изомера от состава смеси. Пользуясь этой кривой, можно выявить присутствие до 1% одного изомера в другом.

Твердый раствор представляет собой однофазную систему, имеющую однородную структуру, в которой атомы, молекулы или молекулярные агрегаты основного компонента беспорядочно замещены соответствующими элементами второго компонента. При этом на рентгенограмме имеется одна система дифракционных

максимумов, в общем случае отличная от систем, соответствующих чистым компонентам.

Значительная взаиморастворимость компонентов твердого раствора возможна лишь при условии соизмеримости и химического сходства молекул. У жирных кислот, первичных спиртов и глицеридов это условие выполняется при разности длин углеводородных цепей не более чем на два — четыре атома углерода.

Два (или более) вещества, образующие твердый раствор, дают на рентгенограмме одну систему дифракционных максимумов, соответствующую кристаллической структуре растворителя. Однако вследствие изменения размеров элементарной ячейки кристалла от включения посторонних атомов, молекул или их агрегатов дифракционные максимумы на рентгенограмме твердого раствора оказываются смещенными по отношению к соответствующим максимумам рентгенограммы чистого растворителя.

Обычно элементарная ячейка, а следовательно, и интервалы кристаллической решетки (структуры) увеличиваются при замещении атомов или молекул растворителя атомами или молекулами больших размеров и сокращаются при замещении атомами или молекулами меньших размеров. Однако могут быть и небольшие отклонения от этого правила.

При образовании твердых растворов алифатических соединений с длинной цепью наибольшие изменения претерпевает большой интервал d_{101} кристаллической структуры. Между значением большого интервала и содержанием компонентов в твердом растворе существует определенная зависимость. Таким образом, при помощи кривой, отражающей эту зависимость, можно определять количественный состав твердых растворов.

Наряду с образованием твердого раствора в соединениях, подобных жирным кислотам и спиртам, могут возникать за счет водородных связей и бинарные разнокислотные агрегаты типа $R_1\text{COOH} \dots \text{HOOCR}_2$. Бинарные агрегаты более прочны для низших кислот. Для глицеридов, ненасыщенных кислот и пары насыщенная и ненасыщенная кислоты это явление с достоверностью не установлено.

Смеси насыщенных жирных кислот [24, 25, 26, 27]

Смеси насыщенных жирных кислот с различием в длине цепи не более чем на 4 атома углерода образуют твердые растворы.

В смесях кислот с различием в длине цепи на 6 атомов углерода и выше, по-видимому, образуется в значительном количестве бинарный разнокислотный агрегат $R_1\text{COOH} \dots \text{HOOCR}_2$, образующий с димерами чистых компонентов $R_1\text{COOH} \dots \text{HOOCR}_1$ и $R_2\text{COOH} \dots \text{HOOCR}_2$ тройную эвтектическую смесь. Возникновение бинарного агрегата характеризуется появлением большого интервала, равного среднему арифметическому из больших

интервалов чистых компонентов. Не исключено и образование некоторого количества твердого раствора.

Многокомпонентные смеси образуют твердые растворы с единственным значением большого интервала, близким к большому интервалу компонента с наиболее длинной цепью.

Практически возможно определять состав только двухкомпонентных смесей кислот, отличающихся по длине цепей не более чем на два атома углерода. Такая смесь представляет собой твердый раствор, образование которого обуславливается взаимной растворимостью образующих его компонентов и бинарного разнокислотного агрегата.

Твердый раствор обладает полиморфизмом того же типа, что и входящие в его состав компоненты. В- и С-формы часто появляются в нем одновременно. Однако в каждой форме состав компонентов соответствует составу смеси в целом. Поэтому появление двух форм не исключает возможности определения состава твердого раствора по любой из них. Если желательно получить преобладание С-формы, кристаллизацию смесей следует производить из расплава.

Кривые зависимости большого интервала смесей жирных кислот от содержания высокоплавкого компонента в твердом растворе можно разделить на три области (рис. 279):

- 1) 0—30% — непрерывный ряд твердых растворов высокоплавкого компонента в низкоплавком;
- 2) 30—70% — область перегиба, в которой скачивается, по-видимому, образование бинарного разнокислотного агрегата;

- 3) 70—100% — область приспособления низкоплавкого компонента к структуре высокоплавкого.

Форма кривой при содержании от 15—20 до 100% высокоплавкого компонента не позволяет однозначно определять состав твердого раствора, так как одному и тому же значению большого

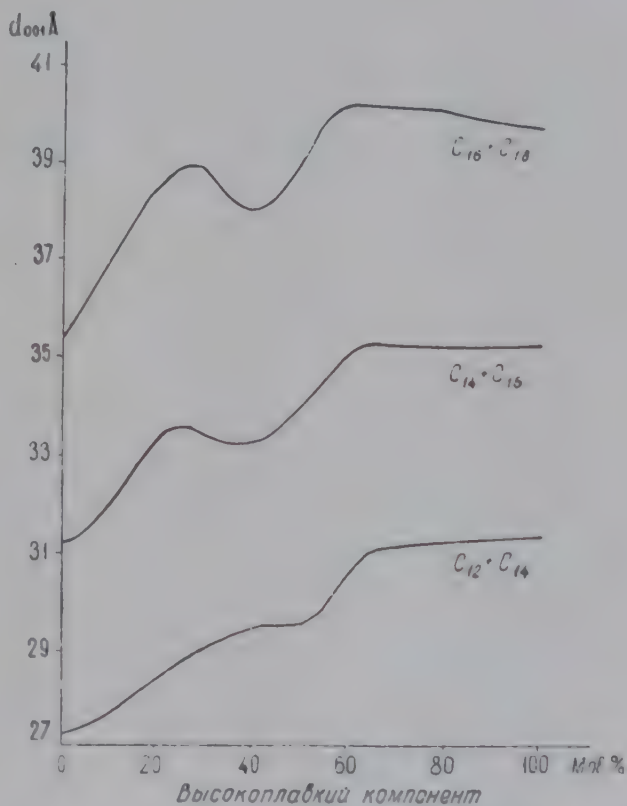


Рис. 279. Графики для количественного фазового анализа твердых растворов жирных кислот в С-форме

интервала отвечает ряд различных составов смесей. Существует эффективный метод устранения этой неопределенности [26].

Если большой интервал исследуемого твердого раствора оказывается в области неопределенности, к навеске образца добавляют такое количество чистого низкоплавкого компонента, которое должно сместить большой интервал в область однозначности (от 0 до 15—20% высокоплавкого компонента). Далее смесь следует расплавить, охладить и получить рентгенограмму больших интервалов. По новому значению большого интервала и соотношению между навесками нетрудно определить исходный состав твердого раствора.

Погрешность при определении этим способом количественного состава бинарных твердых растворов жирных кислот не превышает 3—5 абс. %.

Присутствие в твердом растворе не более 3% третьего компонента не сказывается на точности определения содержания основных компонентов. Ненасыщенные примеси не образуют твердого раствора с насыщенными компонентами смеси и, оставаясь в жидкой фазе, не дают дифракционных максимумов. В этом случае определяется лишь соотношение между твердыми компонентами смеси; количество же ненасыщенных должно быть определено другими методами и соответствующим образом учтено.

Смеси мононенасыщенных транс-кислот

Эквимоллярные бинарные смеси транс-октадеценовых кислот с двойной связью у четных углеродных атомов (чет-чет) или нечетных (нечет-нечет) образуют однофазную систему с уменьшенным по отношению к чистым компонентам значением большого интервала. Исключением является смесь, содержащая кислоту с двойной связью у второго углеродного атома, образующая также однофазную систему, но с промежуточным значением большого интервала.

Смеси неодинаковой четности (чет-нечет) образуют двухфазную систему с неизменными значениями больших интервалов чистых компонентов.

Эквимоллярные бинарные смеси кислот с различной длиной цепи и двойной связью в 2-положении образуют однофазные системы со значениями большого интервала, близкими к среднему арифметическому из значений больших интервалов чистых компонентов. Это позволяет предположить преимущественное образование в эквимоллярной области разнокислотных димеров типа $R_1COOH \dots HOOCR_2$ с сохранением характера кристаллизации чистых кислот [27].

Для бинарных смесей 10, 12- и 9, 11-октадекадиеновых кислот с транс-транс-конфигурацией двойных связей найдены следующие закономерности:

а) если содержание в смеси 10, 12-октадекадиеновой кислоты менее 25%, то проявляется только второй компонент;

б) если содержание в смеси 9, 11-октадекадиеновой кислоты менее 5%, то проявляется только первый компонент;

в) в промежуточных случаях проявляются оба компонента чистых веществ; промежуточного большого интервала не наблюдается.

Смеси диоксистеариновых кислот [28]

Высокоплавкие изомеры. Бинарные эквимоллярные смеси нечетных компонентов (нечет-нечет) дают большой интервал чистого компонента, а интенсивность различных порядков отражения равна сумме интенсивностей отражений чистых компонентов. Смеси неодинаковой четности (чет-нечет) дают большие интервалы чистых компонентов.

Низкоплавкие изомеры. Бинарные эквимоллярные смеси нечетных компонентов, а также смеси неодинаковой четности (чет-нечет) дают одно значение большого интервала, равное $45,6 \text{ \AA}$, с меняющимися от смеси к смеси интенсивностями порядков отражения.

Смеси первичных насыщенных жирных спиртов [26]

Бинарные смеси спиртов, различающихся по длине цепи на 2 атома углерода, образуют твердые растворы в весьма широких границах (от C_{12} до C_{28}). Все сказанное выше относительно твердых растворов жирных кислот справедливо и для спиртов.

Кривые зависимости больших интервалов от состава смесей приведены на рис. 280.

Смеси триглицеридов

Условия образования твердых растворов глицеридов недостаточно ясны. Известно, что в бинарных смесях [29, 30] твердые растворы возникают в тех случаях, когда компоненты смеси различаются по длине алкильных цепей не более чем на два

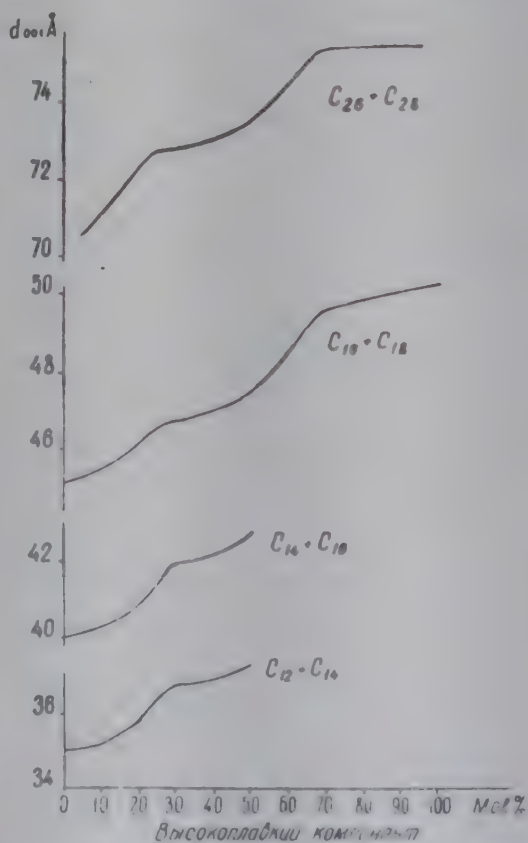


Рис. 280. Графики для количественного фазового анализа твердых растворов первичных спиртов

атома углерода и по температуре плавления — не более чем на $25\text{--}30^\circ$. В остальных случаях, по-видимому, образуются эвтектические смеси. В более сложных системах, какими являются гидрированные жиры (саломасы), жировые основы маргарина, молочный жир и т. п., условия образования твердых растворов могут отличаться от изложенных выше менее жесткими ограничениями.

Как показывает опыт, твердые растворы триглицеридов сохраняют тип полиморфизма, присущий индивидуальным триглицеридам, а значение большого интервала лежит в пределах значений для чистых компонентов. Это позволяет устанавливать отдельный (групповой) характер кристаллизации сложных систем, изучать их полиморфизм и динамику полиморфных превращений под воздействием химических и технологических факторов. Так, если совокупность малых интервалов отвечает одной полиморфной форме, наличие нескольких больших интервалов убедительно свидетельствует о раздельной (групповой) кристаллизации системы в виде нескольких твердых растворов, различных по химическому составу.

Характер распределения интенсивности между отражениями различных порядков от системы плоскостей (001) позволяет обнаруживать структуры с двойной и тройной длиной цепи, а значения больших интервалов дают общее представление о возможном составе твердых растворов [31, 32, 33, 34].

Скорость возрастания интенсивности максимума $3.8 \text{ \AA}$ отражает динамику полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta'$, максимума $4.6 \text{ \AA}$ — динамику перехода $\beta' \rightarrow \beta$. Прекращение роста идентифицирующего максимума свидетельствует о стабилизации системы

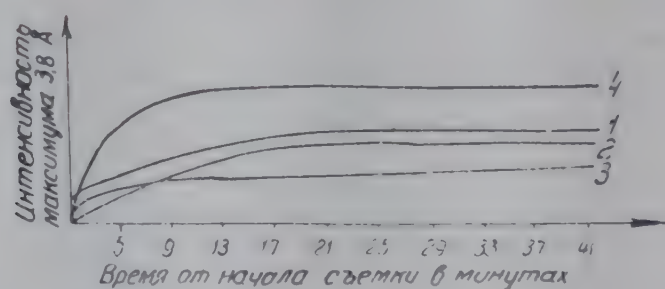


Рис. 281. Динамика полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta'$:

1 — гидрированный жир растительный; 2 — гидрированный жир растительный + 15% подсолнечного масла; 3 — гидрированный жир растительный + 15% подсолнечного масла + 20% кокосового масла; 4 — кокосовое масло

(рис. 281). Для построения кривых, изображенных на рисунке, производится многократная запись дифракционного спектра в узкой области идентифицирующего максимума [35].

ТОВАРНЫЕ МЫЛА

Различные производственные процессы вызывают переходы одних полиморфных модификаций мыла в другие. Свойства же товарных мыл, такие как твердость, пенообразующая способность, пластичность и др., существенно зависят от содержания в них тех или иных полиморфных форм.

Не существует единой точки зрения на количество образуемых полиморфных форм мыла и на их природу. Практикой, однако, подтверждается целесообразность системы, при помощи которой та или иная кристаллическая модификация мыла может быть установлена по присутствию одного или двух малых идентифицирующих интервалов в кристаллической структуре мыла [36, 37]. Эти интервалы приведены в табл. 165.

Таблица 165

Кристаллическая модификация	α	β	δ	ω
Идентифицирующие малые интервалы (межплоскостные расстояния) в Å	2,45 и 3,65	2,75	2,85 и 3,55	2,95

Для производственных процессов характерны β - и ω -формы. По некоторым данным, α -форма представляет собой кристаллогидрат, а остальные формы являются твердыми растворами воды в мыле.

Рецептура жировой основы и свободная вода не влияют на характер кристаллической модификации мыла. Фактором, определяющим кристаллическую форму мыла, является технологическая обработка, т. е. термические и механические воздействия.

Наиболее высокими товарными достоинствами обладает мыло, состоящее целиком из кристаллической массы β -модификации. Такие мыла, если они изготовлены в условиях, способных ориентировать и уплотнять кристаллическую массу, обладают большой твердостью и вместе с тем высокой пенообразующей способностью и хорошей растворимостью в воде.

Перевод ω -структуры в β -структуру осуществляется путем последовательных вальцеваний или обработки на пелотезе.

Исследование мыл, изготовленных на вакуум-сушильных установках непрерывного действия, показывает высокое содержание β -формы. Съемка образцов мыла с целью определения входящих в его состав полиморфных форм производится в камерах РКУ-114М для исследования поликристаллических образцов. Образец для съемки вырезается в виде столбика диаметром до 1 мм при помощи металлического капилляра соответствующего диаметра. Образец выталкивается из капилляра и устанавливается на съемку, которая длится 4—6 ч.

Расположение идентифицирующих отражений на рентгенограмме мыла схематически показано на рис. 282.

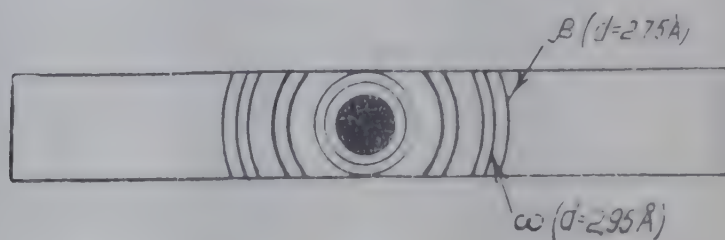


Рис. 282. Схема расположения идентифицирующих отражений на рентгенограмме мыла

При исследовании полиморфных форм мыла с помощью рентгеновского дифрактометра образец, вырезанный в виде пластины толщиной до 20 мм, устанавливается в держателе гониметра таким образом, чтобы отражающая плоскость образца вплотную поджималась к упорным плоскостям держателя.

Рекомендуемые условия записи: режим работы трубки максимальный; ширина щели 2 мм у трубки и 0,5 мм у счетчика; постоянная времени III; скорость движения счетчика ($v_{сч}$) 2 град/мин, скорость движения диаграммной ленты ($v_{д}$) 10 мм/мин; интервал углов 2θ 28—35°.

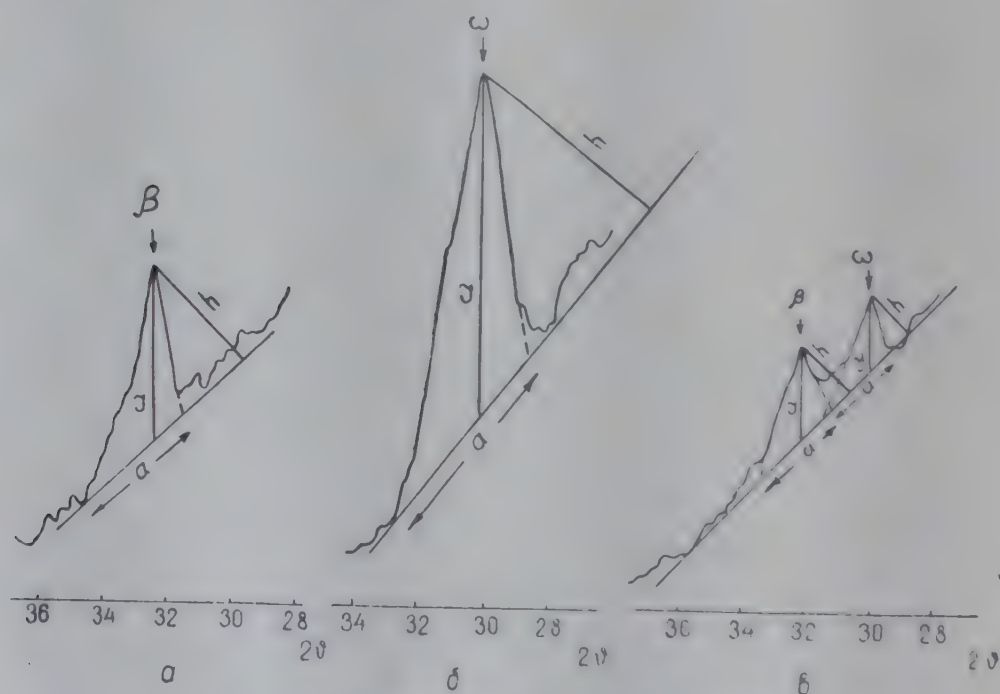


Рис. 283. Дифракционные спектры мыла:
а — β-форма; б — ω-форма; в — смесь β- и ω-форм

Типичные записи дифракционных спектров β- и ω-форм и смеси обеих форм приведены на рис. 283.

В тех случаях, когда кристаллическая структура мыла выражена достаточно отчетливо и дифракционные максимумы β - и ω -форм хорошо разрешены, можно ориентировочно определить содержание полиморфных форм в образце по отношению интегральных интенсивностей идентифицирующих максимумов. Для этого необходимо получить записи не менее трех спектров дифракции от различных срезов образца и измерить площади, ограниченные идентифицирующими дифракционными максимумами и касательной к ним (линия фона). Дифракционные максимумы аппроксимируют треугольниками и вычисляют площади по формуле $S = \frac{1}{2}ah$ (см. рис. 283).

Площади максимумов для каждой из полиморфных форм усредняют и находят отношение $\frac{\bar{S}_\beta}{\bar{S}_\omega}$. Пользуясь графиком (рис. 284, а), находят процентное содержание полиморфных форм в образце, округляя значения до десятков процентов.

Если идентифицирующие максимумы не отчетливы или малы и определение интегральной интенсивности оказывается затруднительным, можно воспользоваться для оценки соотношения полиморфных форм отношением усредненных высот макси-

мумов над линиями фона: $\frac{\bar{I}_\beta}{\bar{I}_\omega}$ (см. рис. 283).

В этом случае пользуются графиком (рис. 284, б), также округляя результат до десятков процентов¹.

НЕКОТОРЫЕ ПИГМЕНТЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ²

Госсипол и его производные обладают отчетливо выраженным полиморфизмом. Существуют по крайней мере три кристаллические модификации пассивного госсипола и две — ди-анилингоссипола. Образование

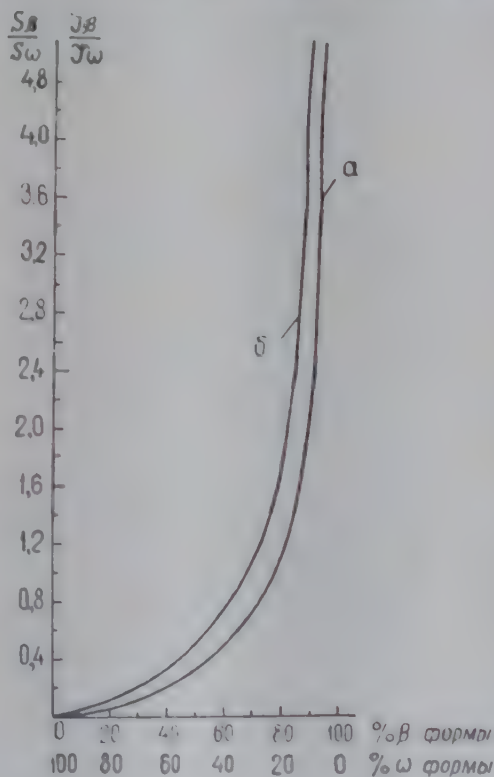


Рис. 284. Графики для количественной оценки содержания полиморфных форм мыла:

а — по интегральной интенсивности;
б — по интенсивности в максимуме

¹ Изложенная методика разработана во ВНИИЖе.

² Исследования проведены во ВНИИЖе.

тех или иных кристаллических модификаций обоих соединений обусловлено условиями кристаллизации (тип растворителя, температура, скорость кристаллизации).

Кристаллические структуры пигмента типа госсифульвина и дианилингоссиполпиридина однотипны. Интервалы кристаллических структур перечисленных соединений помещены в табл. 166.

Для исследования влияния теплового воздействия на нативный госсипол, находящийся в крупнокристаллической форме (точечные рефлексы вдоль дифракционных колец), его нагревали без доступа воздуха. При этом точечные рефлексы исчезали, кольца дифракции сохранялись. При нагревании на воздухе кольца дифракции постепенно переходили в диффузные гало.

Описанная картина может быть интерпретирована, как переход вещества из крупнокристаллического состояния к мелкокристаллическому и далее — аморфному. Сам процесс может рассматриваться как твердофазная реакция.

Представляет интерес то обстоятельство, что нативный госсипол, находящийся в госсиполовых железках, также не дает колец дифракции, т. е. находится в аморфном состоянии [38].

ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М.—Л., Гостехиздат, 1950.
2. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, 1, 1951, 1—16 (Pergamon press, LTD, London).
3. Shearer G., Proc. Roy. Soc., A 108, 1925, 655.
4. Wurz D. H. and Sharpless N. E. An. Chem., 21, 1949, 1446.
5. Фальк Е. Ю. Масл.-жир. пром-сть, 1961, № 9, стр. 11.
6. Bailey A., Melting and Solidification of Fats, Int. Publ., 1950.
7. Lutton E. S., Oil and Soap, 23, 1946, 265.
8. Swern D., J. Amer. Oil Chem. Soc., № 10, 1955.
9. Bergstrom S., Acta Chem. Scand., 6, № 8, 1952, 1157.
10. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, 2, 1954, 1—50 (Pergamon press, LTD, London).
11. Kaufmann H. P., Analyse der Fette und Fettprodukte, 1958, 34—51.
12. Chapman D., Chemical Reviews, 62, 1962, 443—467.
13. Clarkson C. E., Malkin T., J. Chem. Soc., 1948, 985.
14. Lutton E. S., J. Amer. Chem. Soc., 67, 1945, 524.
15. Clarkson C. E., Malkin T., J. Chem. Soc., 1934, 666.
16. Lutton E. S., J. Amer. Chem. Soc., 70, 1948, 248.
17. Malkin T., Wilson B. R., J. Chem. Soc., 1949, 369.
18. Lutton E. S., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, 5595.
19. Malkin T., J. Chem. Soc., 1951, 2663.
20. Piper S. H., Chibnall A. C., Williams E. F., Biochem. J., 28, 1934, 2175.
21. Francis F., Piper S. H., Malkin T., Proc. Roy. Soc., A 128, 1930, 214.
22. Там же, A158, 1937, 691.
23. Witnauer Lee P., Swern D., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1950, № 7, 3364.
24. Slagle F. B., Ott E., J. Amer. Chem. Soc., 55, 1933, 4404.
25. Fields M., Hartman L., Proc. Roy. Soc., 233A, 1955, № 1193, 195.
26. Фальк Е. Ю. Масл.-жир. пром-сть, 1964, № 5, стр. 20.

27. Фальк Е. Ю. Маслoб.-жир. пром-сть, 1961, № 9, стр. 11.
 28. Swern D., Witnauer Lee P., Fusari S. A., Brown J. B. J. Am. Oil Chem. Soc., 32, 1955, 539.
 29. Lutton E. S. and al. J. Amer. Oil Chem. Soc., 32, 1955, 49.
 30. Фальк Е. Ю. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 22, Л., ВНИИЖ, 1961, стр. 170.
 31. Вергелесов В. М., Белоусов А. П., Фальк Е. Ю., Ильиченко Э. А. Герасимова Ж. И. Изв. вузов. Пищевая технология, 1963, № 6, стр. 48.
 32. Твердохлеб Г. В., Гуляев-Зайцев С. С., Фальк Е. Ю., Герасимова Ж. И. Изв. вузов. «Пищевая технология, 1964, № 4, стр. 24.
 33. Там же, 1965, № 1, стр. 39.
 34. Твердохлеб Г. В., Мерзаметов М. М., Фальк Е. Ю., Герасимова Ж. И. Изв. вузов. Пищевая технология, 1966, № 1, стр. 25.
 35. Козин Н. И., Беляева Г. К., Фальк Е. Ю., Герасимова Ж. И. Маслoб.-жир. пром-сть, 1965, № 3, стр. 16.
 36. Fergusson R. N., Rosevear F. B., Stillman R. C., Ind. Eng. Chem., 35, 1943, 1005.
 37. Webb E. Soap, Perf., Cosmet., 8, 1949, 838.
 38. Ржехин В. П., Фальк Е. Ю. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 25, Л., ВНИИЖ, 1966.
 39. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961.
-

ХIII. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ [1—5]

Термический метод является одним из широко распространенных методов физико-химического анализа неорганических и органических систем, который дает возможность исследовать превращения, происходящие в этих системах при их нагревании или охлаждении. К числу процессов, которые могут быть изучены этим методом, относятся: 1) переход вещества из одного агрегатного состояния в другое; 2) переход из аморфного состояния в кристаллическое; 3) полиморфные превращения вещества; 4) диссоциация и др. Получаемые при этом экспериментальные данные позволяют сделать заключение о поведении веществ при плавлении и кристаллизации, констатировать присутствие в образце той или иной фазы и изучать взаимодействия различных фаз в изменяющихся условиях.

Сущность метода заключается в регистрации возникающих в результате превращений вещества тепловых эффектов. Результаты термического анализа выражаются в виде кривых в системе координат время — температура.

Если в процессе нагревания (или охлаждения) вещества не происходит никаких фазовых превращений, то температурная кривая будет плавной. Если происходят фазовые превращения, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, то на температурной кривой наблюдаются горизонтальные участки или перегибы, положение которых соответствует температуре этих превращений.

Допустим, что нагреванию подвергается химически чистое вещество, которое в процессе нагревания не претерпевает никаких полиморфных превращений. Пока оно остается твердым, подъем температуры будет происходить по прямой линии, угол наклона которой зависит от интенсивности нагревания (отрезок АБ на рис. 285, а). Когда вещество начнет плавиться, подъем температуры прекратится, так как подводимое тепло будет расходоваться на переход вещества из твердого состояния в жидкое. Соответственно ход кривой нарушится и на ней появится прямолинейный

участок, параллельный оси абсцисс (отрезок БВ на рис. 285, а). Когда плавление вещества закончится, снова начнется подъем температуры (отрезок ВГ на рис. 285, а). Участок БВ кривой нагревания АБВГ соответствует температуре плавления вещества. Если вещество состоит из нескольких компонентов, то на кривой появится несколько горизонтальных отрезков, характеризующих плавление компонентов смеси (рис. 285, б).

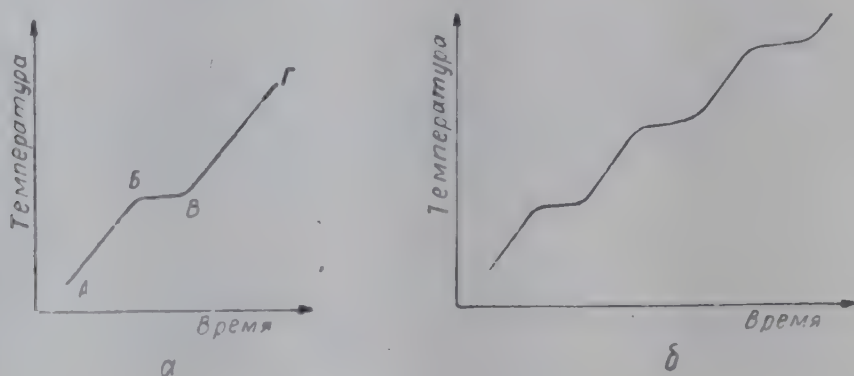


Рис. 285. Кривые нагревания:
а — твердого вещества; б — смеси твердых веществ

При охлаждении вещества температура его сначала будет падать, а когда вещество начнет кристаллизоваться, то падение температуры приостановится или она даже начнет повышаться. После того как вещество полностью закристаллизуется, его температура снова будет понижаться (см. т. 3, стр. 240).

Для регистрации тепловых эффектов чаще всего используют термопары. Термопара состоит из двух разнородных проводников, спаянных или сваренных в месте контактов. При разной температуре спаев в цепи термопары возникает термоэлектродвижущая сила, пропорциональная разности температур спаев. По величине ЭДС, измеренной при помощи гальванометра или электронного потенциометра, определяют разность температур спаев. Один из спаев обычно помещают в тающий лед при 0° , поэтому измеряемая ЭДС соответствует температуре образца.

Термопары должны обладать достаточной термоэлектродвижущей силой и плавным ее изменением в зависимости от температуры. Материал термопары должен быть механически достаточно прочным и не вступающим во взаимодействие с исследуемым веществом. Этим требованиям удовлетворяют термопары из драгоценных металлов: платина — платина-родий и платина — золото-палладий. Их изготавливают из проволок сечением около 0,5 мм. При работе с малыми навесками вещества (около 0,05 г) используют термопары из более тонкой проволоки сечением до 0,2 мм. Проводники изолируют друг от друга, пропустив их через двухканальную фарфоровую трубочку длиной 10—15 см. Конец ее должен находиться на расстоянии 5—7 мм от спая, чтобы не ка-

саться вещества. Остальную часть проводников изолируют, надевая на них хлорвиниловые трубки. Термопару укрепляют в пробирке с веществом и центрируют при помощи цилиндрических прокладок, сделанных из корковой пробки или какого-либо термостойкого материала (при работе в области высоких температур).

Для записи кривых нагревания и охлаждения служат специальные приборы — регистрирующие пирометры, впервые введенные в практику физико-химического анализа Н. С. Курнаковым. В современных регистрирующих пирометрах использован дифференциальный метод записи тепловых эффектов, при котором регистрируется не только температура образца, но и разность температур образца и эталона. Это позволяет улавливать весьма незначительные тепловые эффекты и с большой точностью отмечать начало и конец вызывающих их процессов [1—5].

Основной частью таких приборов является комбинированная или дифференциальная термопара, схема которой приведена на рис. 286. Она состоит из двух одинаковых термопар, соединенных так, чтобы включенный в цепь гальванометр Д фиксировал разность ЭДС каждой из них. Гальванометр П, включенный в цепь термопары, рабочий спай которой помещен в анализируемое вещество, фиксирует изменения температуры вещества в процессе его нагревания или охлаждения. Запись сигнала гальванометра П в координатах время — температура представляет собой кривую нагревания или охлаждения вещества. Эту термопару обычно называют простой. Второй рабочий спай комбинированной (дифференциальной) термопары помещают в эталонное вещество, не претерпевающее фазовых превращений в выбранном интервале температур. При равенстве температур рабочих спаев комбинированной термопары гальванометр Д находится в нулевом положении. Запись сигнала этого гальванометра представляет собой прямую линию (нулевую), параллельную оси абсцисс. При наличии фазовых превращений в веществе гальванометр Д фиксирует разность температур между

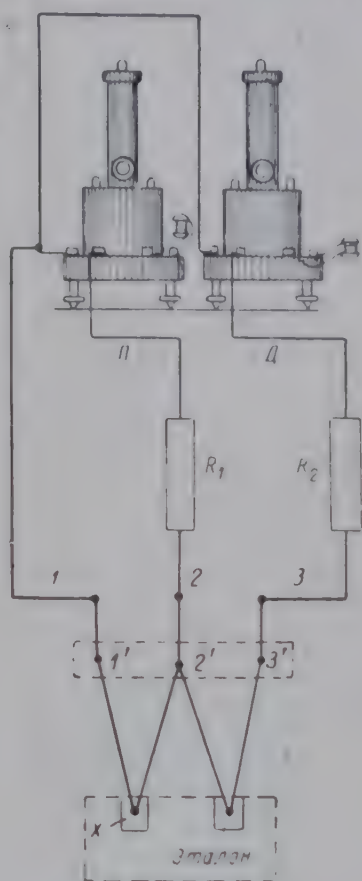


Рис. 286. Принципиальная схема включения термопар:

х — исследуемый образец;
1', 2', 3' — холодные спаи;
1, 2, 3 — клеммы подключения;
 R_1 и R_2 — магазины сопротивлений;
П и Д — гальванометры, включенные в цепь простой и дифференциальной термопар

испытуемым веществом и эталоном. Запись сигнала этого гальванометра в координатах время — разность температур представляет собой дифференциальную кривую.

Интервалы температур, соответствующие фазовым превращениям, характеризуются отклонением дифференциальной кривой от нулевой линии OO' (рис. 287).

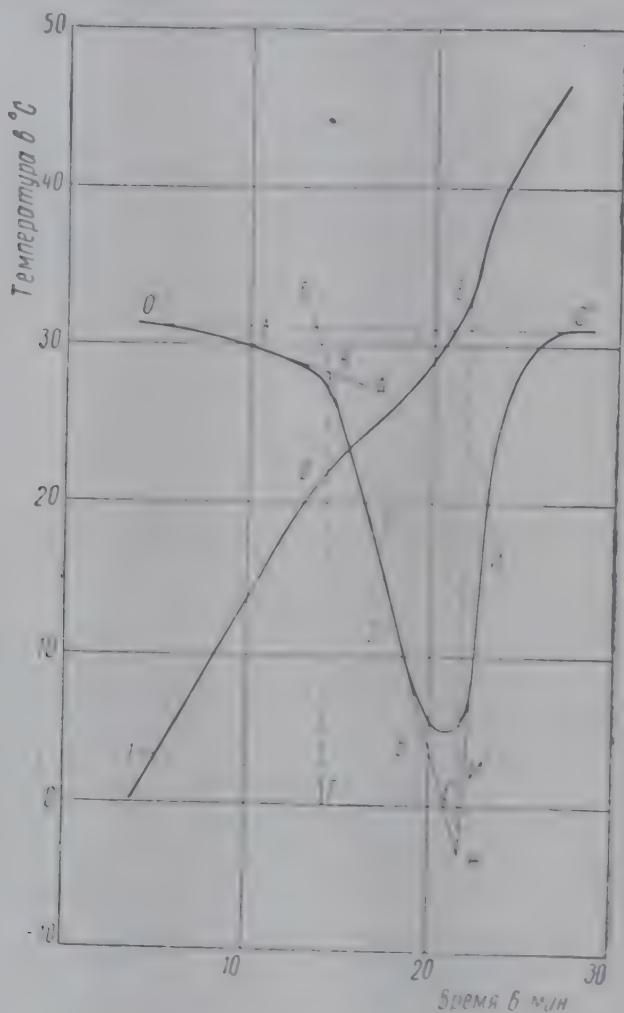


Рис. 287. Термограмма:
1 — кривая нагревания; 2 — дифференциальная кривая

Дифференциальную термопару обычно присоединяют к гальванометру D таким образом, чтобы экзотермические эффекты давали отклонение дифференциальной кривой от нулевой линии вверх, а эндотермические — вниз. В соответствии с этим нулевая линия должна размещаться на половине высоты всей диаграммы.

Холодные спаи комбинированной термопары $1'$, $2'$, $3'$ (см. рис. 286) помещают в сосуд Дьюара с тающим льдом ($0^{\circ}C$).

В качестве эталона используют вещество, которое не должно претерпевать никаких изменений в диапазоне применяемых температур и должно быть близко к исследуемому веществу по теп-

емкости и теплопроводности. При анализе жиров наиболее подходящим эталоном является диоктилфталат. Может использоваться также окись магния, удовлетворяющая только первому требованию. Однако при малых скоростях нагрева можно пренебречь ошибкой, вызываемой разницей в теплоемкости эталона и исследуемого вещества.

Для измерения ЭДС термопар используют зеркальные гальванометры, рамка которых растянута на кварцевых нитях. Гальванометры должны иметь по возможности малое критическое сопротивление (меньше балластного сопротивления, вводимого в цепь термопары) и хорошо «держат нулевую точку», т. е. при отсутствии термотока зеркальце должно возвращаться к своему нулевому, исходному положению.

Режим работы гальванометров регулируют при помощи магазинов сопротивления (рис. 288). Учитывая термоэлектродвижущие силы термопар и чувствительность гальванометров, вводят также шунтирующие и балластные сопротивления R_1 и R_2 (см. рис. 286), чтобы в заданном интервале температур сигналы галь-

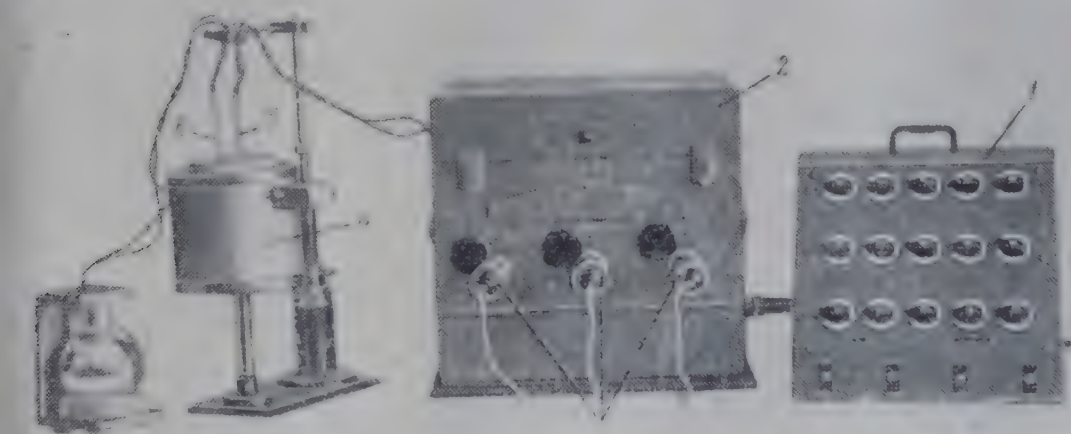


Рис. 288. Общий вид пирометрической установки:

1 — магазин сопротивлений; 2 — фоторегистрирующее устройство; 3 — осветители; 4 — нагревательное или охлаждающее устройство; 5, 6 — термопары

ванометров П и Д не превышали пределов шкалы барабана фоторегистрирующей камеры (см. рис. 288). Сигналом гальванометра служит световой «зайчик», направляемый от осветителей при помощи системы зеркал на зеркальце гальванометра и затем на цилиндрическую линзу, фокусирующую его на поверхность фотобумаги в виде светящейся точки.

Для записи сигнала гальванометров П и Д используют фотографическую бумагу, закрепляя ее на вращающемся с определенной скоростью барабане фоторегистрирующего устройства. По окончании записи бумагу обрабатывают стандартными фотореактивами. Нагревание и охлаждение вещества производят в спе-

циальных металлических блоках, имеющих змеевик для пропуска жидкого азота и электрический нагреватель (см. рис. 288). При работе с малыми количествами вещества используют блок, охлаждение которого достигается погружением в сосуд Дьюара с хладагентом заданной температуры, а нагревание — при помощи вмонтированного в блок электрического нагревателя.

Оптимальная скорость нагревания, обеспечивающая четкое фиксирование термических эффектов, обычно составляет 1—1,5° в минуту.

Для того чтобы получить запись в координатах время — температура, производят градуировку термопары. Ее можно производить по реперам, регистрируя на пирометре плавление или полиморфные превращения чистых веществ (табл. 167) [5].

Таблица 167

Наименование вещества	Характер перехода	Температура перехода в °С
Кислород	Кипение	$-183,0 + 0,01258(p=760)$
Твердая углекислота	Сублимация	$-78,52 + 0,01595(p=760)$
Хлороформ	Плавление	$-63,5$
Хлорбензол	»	$-45,2$
Ртуть	»	$-38,87$
Четыреххлористый углерод	»	$-22,95$
Вода (дистиллированная)	»	$\pm 0,00$
Хромовокислый натрий десятиводный	Точка перехода	$+19,53$
Ацетофенон	Плавление	$+20,5$
Сернистый натрий десятиводный	Точка перехода	$+32,583$
Бромистый натрий	То же	$+50,67$
Хлористый марганец четырехводный	»	$+58,089$
Хлористый стронций шестиводный	»	$+61,0$
Азобензол	Плавление	$+68$
Фосфорнокислый натрий трехосновный двенадцативодный	Точка перехода	$+73,4$
Гидрат окиси бария восьмиводный	То же	$+77,9$
Нафталин	Плавление	$+80,2$
Вода	Кипение	$100,0 + 0,0367(p=760)$
Иодоформ	Плавление	$+119$
Гидрохинон	Плавление	$+170,3$

Примечание. p — давление в мм рт. ст.

Чаще производят градуировку по проверенному термометру с ценой деления 0,1°, помещенному вместе с рабочим спаем термопары в сосуд Дьюара, заполненный нагретой или охлажденной до определенной температуры жидкостью. В интервале 0—100° используют для этой цели воду, при температуре ниже 0° — спирт. Охлаждение спирта производят твердой углекислотой или жидким азотом. Меняя температуру жидкости, производят запись сигнала гальванометра рабочей термопары через каждые 5—10°

при нескольких положениях барабана, поворачивая его вручную. Таким образом, каждому значению температуры на фотобумаге будет соответствовать несколько точек, соединяя которые получают линию, параллельную оси абсцисс (оси времени). Совокупность линий, отвечающих определенным значениям температуры, образует температурную сетку (см. рис. 287).

Перпендикулярно линиям температурной сетки проводят ось ординат — ось температур. На ось абсцисс наносят время вращения барабана, выраженное в минутах (см. рис. 287).

Так как ЭДС термопары не является линейной функцией разности температур, то температурная сетка будет неравномерной. Поэтому при систематическом проведении анализов при одних и тех же условиях целесообразно пользоваться градуировочной кривой и специально изготовленной масштабной линейкой [5].

В случае дифференциально-термического анализа многокомпонентных сложных систем, в особенности систем с плохой теплопроводностью, к которым относятся жиры, дифференциальная кривая в момент фазовых переходов изменяет свое направление не резко, а постепенно (см. рис. 287).

Для определения температуры, при которой наблюдается тепловой эффект, поступают следующим образом. Находят точку (В) пересечения линий, представляющих собой продолжение прямолинейных участков дифференциальной кривой (касательные АА' и ББ'), расположенных по обе стороны области перегиба (см. рис. 287). Из этой точки на ось абсцисс опускают перпендикуляр ВГ. Точка пересечения его с записью сигнала простой термопары (Д) характеризует температуру начала фазового перехода. Конец фазового перехода определяется точкой пересечения (Ж) касательных Б'Б'' и ИИ'. Соответствующую ей температуру определяют по пересечению перпендикуляра ЕЕ' с записью сигнала простой термопары (точка Е).

Теплота фазового превращения может быть оценена по величине площади, ограниченной дифференциальной кривой и ее линией основания ОО' (см. рис. 287). Эта площадь пропорциональна теплоте фазового перехода и количеству взятого вещества, поэтому при соответствующей калибровке сигналов дифференциальной термопары можно получить данные о величине теплового эффекта. Калибровку сигналов дифференциальной термопары можно произвести методом внутреннего эталона. При этом изучаемое вещество смешивают в определенной пропорции с другим веществом, теплота превращения которого известна, а область превращения не совпадает с областью превращения анализируемого вещества. Тогда соответствующие площади, измеренные на термограмме паниметром, будут пропорциональны теплотам превращений и количествам взятых для анализа веществ. Трудность количественного анализа заключается в выборе внутреннего эталона [5].

Методика проведения дифференциально-термического анализа состоит в следующем. По 0,25—0,30 г исследуемого образца в расплавленном состоянии и эталона помещают в одинаковые химические пробирки ($d = 8$ мм), в которые вставляют термодпары. В течение всего определения необходимо очень тщательно следить за тем, чтобы спай термодпар находились в самом центре образца и эталона на равном расстоянии от стенок, дна и верхнего уровня образца в пробирке, а также за поддержанием заданной температуры в сосуде Дьюара, в который вставлен холодный спай термодпар.

При снятии кривых охлаждения блок вместе с пробирками нагревают до температуры, превышающей на несколько градусов температуру плавления образца, после чего начинают охлаждение блока с заданной скоростью и производят запись термограммы.

При снятии кривых нагревания блок вместе с пробирками охлаждают до заданной температуры или пробирки с расплавом помещают в предварительно охлажденный блок и выдерживают в течение определенного времени. Затем начинают нагревать блок с выбранной скоростью и производят запись термограммы. По окончании записи производят градуировку описанным выше способом, фотобумагу проявляют и фиксируют. На термограмме проводят оси координат, наносят температурную сетку и определяют температуру фазовых переходов.

Возможности дифференциально-термического анализа можно иллюстрировать следующими примерами. Первым практическим применением термического анализа к исследованию жировых смесей является определение температуры застывания жира и жирных кислот (см. т. 3, стр. 240).

Так как жиры относятся к числу многокомпонентных медленно кристаллизующихся веществ с явно выраженной способностью к переохлаждению и отличаются низким значением коэффициента теплопроводности (что затрудняет теплообмен в системе), то на ход процесса затвердевания жира влияют различные внешние причины, форма и размеры сосуда, условия теплообмена в пограничных слоях, источники возбуждения, способствующие росту кристаллов, и т. п. В связи с этим обычные методы определения температуры застывания являются весьма несовершенными и дают условные результаты.

На рис. 289 показана термограмма нагревания говяжьего жира, которая имеет два основных эндотермических эффекта в области температур от -4 до $+12^\circ$ и $23-48^\circ$. Общий характер и наличие точек перегиба в пределах каждого эффекта (от -1 до $+1^\circ$, $4-7^\circ$ и 32°) свидетельствуют о сложном составе и способности жира к полиморфным превращениям. О величине тепловых эффектов можно судить по площадям $O-B-V$ и $\Gamma-E-O'$, ограниченным записью сигнала дифференциальной термодпары и линией ее основания, проведенной через точки $O-O'$.

На рис. 290 приведена кривая нагревания трилаурина. На этой кривой четко обозначены: область размягчения стекловидной γ -формы ($15,3-19,1^\circ$), область превращения γ -формы в α -форму ($19,1-27,6^\circ$), область плавления α -формы и превращения ее в β -форму ($27,6-42,0^\circ$), область плавления β -формы с экстремумом при $46,3^\circ$. Эффект плавления α -формы не проявился четко, так как превращение α -формы в стабильную β -форму происходит очень быстро (см. раздел XII).

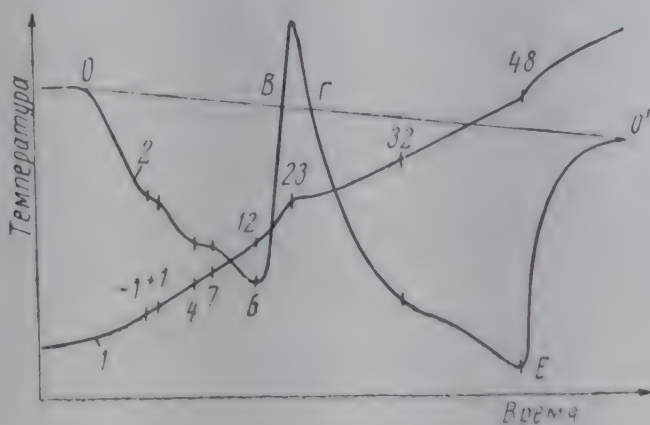


Рис. 289. Термограмма говяжьего жира:
1 — кривая нагревания; 2 — дифференциальная кривая

При решении вопроса о фазовых превращениях в сложных системах дифференциально-термический анализ должен быть дополнен рентгеноструктурным анализом (стр. 673). Для более детального исследования сложных систем следует производить раз-



Рис. 290. Термограмма трилаурина:
1 — кривая нагревания; 2 — дифференциальная кривая

деление их на более узкие фракции с последующим исследованием каждой фракции методом дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализа.

Для определения состава глицеридов жиров был также предложен дифференциально-термический анализ: снимали кривые охлаждения жиров и отдельных их фракций и сопоставляли с кривыми охлаждения индивидуальных глицеридов [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР, 1940.
 2. Ефремов Н. Н. Изв. Уральского политехнического ин-та, 1927—1928, № 6, стр. 155.
 3. Равич Г. Б. и Цуринов Г. Г. Фазовая структура триглицеридов. М., Изд-во АН СССР, 1952.
 4. Стерлин Б. Я. Автореферат кандид. диссертации, Л., 1950.
 5. Цуринов Г. Г. Пирометр Курнакова. М., Изд-во АН СССР, 1953.
 6. Berger K. G. VIII Конгресс Международного общества по исследованию жиров, Будапешт, 1966.
-

XIV. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ [1—15]

При погружении металлической пластинки в жидкость часть атомов металла, теряя электроны, переходит в форме положительно заряженных ионов в раствор. Электроны, оставшиеся в металлической пластинке, создают отрицательный заряд на ее

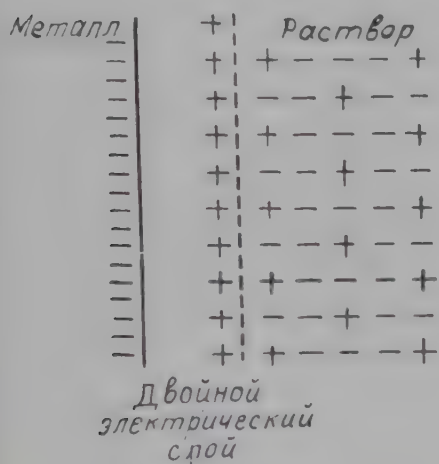


Рис. 291. Структура двойного слоя

поверхности; положительно заряженные ионы металла в растворе сосредоточиваются в основном вблизи поверхности пластинки. Так возникает двойной электрический слой (рис. 291) и разность потенциалов между металлом и раствором. Это явление носит название поляризации пластинки.

Электродный процесс носит обратимый характер и потому ведет к установлению некоторого равновесия. В соответствии с различиями в упругости растворения металлов возникающая в момент установления равновесия разность потенциалов для разных металлов оказывается различной.

В зависимости от природы металла и растворителя и концентрации катионов металла в растворе значение потенциала определяется выражением

$$\varphi \approx -\varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где φ_0 — потенциал для случая, когда пластинка металла погружена в 1 н. раствор соли того же металла (нормальный потенциал);

n — число электронов, участвующих в электродной реакции;

C — фактическая концентрация ионов металла в растворе.

Для того чтобы вызвать движение катионов металла к поверхности пластинки и осаждение металла на пластинке, т. е. восстановление его ($\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$), необходимо ввести в раствор два электрода и приложить некоторую разность потенциалов (напряжение). Напряжение расходуется на поляризацию катода ($\varphi_{\text{к}}$) и анода ($\varphi_{\text{а}}$) и на прохождение тока. Потеря напряжения, связанная с прохождением тока в растворе, зависит от силы тока i и сопротивления раствора R . Общая величина напряжения E , необходимого для осуществления электрохимической реакции, равна, таким образом, $E = \varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}} + iR$.

Если применить анод с большей поверхностью, чем обуславливается малая плотность тока, и свести к минимуму сопротивление раствора, то значения $\varphi_{\text{а}}$ и iR оказываются столь малыми, что ими можно пренебречь и принять $E = -\varphi_{\text{к}}$. Для снижения сопротивления раствора к нему добавляют посторонний (индифферентный) электролит, катионы которого восстанавливаются при значительно более высоком потенциале, чем данный металл.

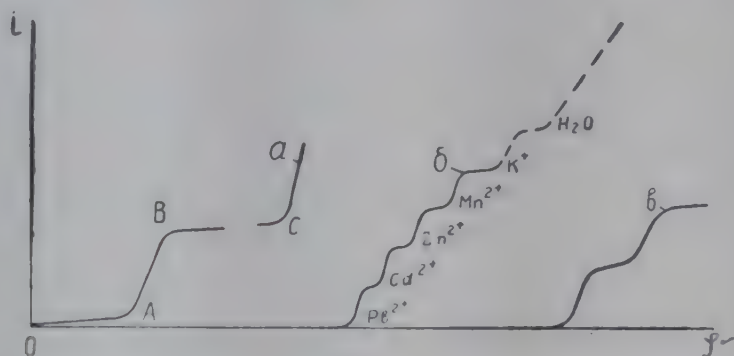


Рис. 292. Поляризационная кривая (сила тока — потенциал) — а; полярограмма смеси нескольких металлов — б; полярограмма Cu^{2+} — в

Сущность полярографического метода заключается в следующем. Создавая на электродах все возрастающую разность потенциалов, т. е. постепенно наращивая напряжение (измеряемое в вольтах), отмечают изменение силы тока в цепи (измеряемой в амперах или в микроамперах). На основе этих показателей строят поляризационную кривую, или полярограмму, характеризующую зависимость между этими величинами (рис. 292, а).

На начальном участке ОА кривая идет почти параллельно и близко к оси абсцисс. Это так называемый участок остаточного тока. В некоторый момент напряжение становится равным по величине (и обратным по знаку) катодному потенциалу, начинается восстановление катионов, ближе всего расположенных к катоду. Этот потенциал называется потенциалом восстановления или разряда ионов или, в самом общем значении, потенциалом деполяризации.

Взамен ионов металла, восстанавливающихся и освобождающихся на катоде, к нему притекают за счет диффузии в порядке выравнивания концентраций ионы, находящиеся в глубине раствора. Перемещение ионов по некоторому определенному направлению есть не что иное, как электрический ток. Поскольку он обуславливается диффузией ионов, его называют диффузионным током. По достижении напряжения, равного катодному потенциалу, отмечают возникновение тока и во внешней цепи, и потому поляризационная кривая в точке А изгибается вверх.

Чем выше прикладываемое напряжение, тем больше ионов восстанавливается и тем больше возрастает диффузионный ток. При некотором значении напряжения, соответствующем абсциссе точки В, достигается максимальное значение диффузионного тока, далее не возрастающее с увеличением прикладываемой разности потенциалов. Это значение диффузионного тока называется предельным и обозначается i_d .

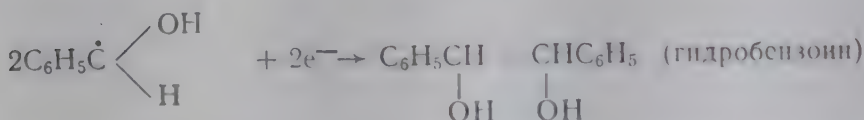
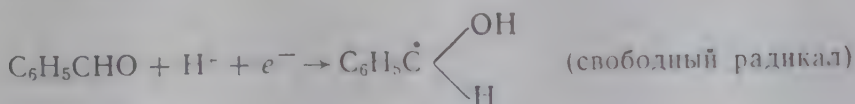
За точкой В следует участок поляризационной кривой ВС, опять-таки параллельный оси абсцисс, до момента, когда достигается потенциал, при котором начинает восстанавливаться какое-либо другое вещество.

Участок АВ на поляризационной кривой называется полярографической волной. Если в растворе последовательно восстанавливаются два или несколько веществ, на поляризационной кривой получается несколько волн (рис. 292, б), легко различимых, когда потенциалы восстановления следующих одно за другим веществ разнятся по меньшей мере на 0,2 в.

Поляризационная кривая может иметь многоступенчатое строение и при восстановлении одного вещества, если процесс восстановления идет в несколько стадий, как, например, при восстановлении меди (рис. 292, в):



или бензальдегида:



Значение потенциала восстановления сильно колеблется под влиянием ряда факторов (концентрации восстанавливаемых веществ, чувствительности приборов, измеряющих ток, и др.) и его нельзя считать характерным показателем. Характерным для каждого данного вещества является потенциал, при котором диффузионный ток достигает половины предельного значения: $i = \frac{1}{2} i_d$.

Такой потенциал называется потенциалом полуволны и обозначается $\varphi_{1/2}$ или $E_{1/2}$.

Потенциал полуволны часто качественно характеризует природу вещества, обуславливающего своим присутствием в растворе возникновение полярографической волны. Для определения количественного содержания вещества в растворе служит высота волны.

Высоту волны и потенциал полуволны определяют так, как показано на рис. 293. Продолжая линии участков АВ, ВС и CD до пересечения, находим точки М и N. Проводим через эти точки прямые, параллельные оси абсцисс. Расстояние между ними PQ равно высоте волны h . Разделив PQ пополам и проведя из срединной точки S прямую, параллельную оси абсцисс, находим точку ее пересечения с поляризационной кривой Т. Опустив из этой точки перпендикуляр на ось абсцисс, находим значение потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$.

По мере накопления на катоде восстановленного вещества нарушаются установившиеся в первый момент отношения между электродом и раствором. Для устранения этого предложен постоянно обновляющийся ртутный капельный катод [1, 2].

Электролитическая ячейка, в которой протекает процесс восстановления растворенных веществ (рис. 294), представляет собой небольшой сосуд 1, на дно которого налита ртуть, соединенная проволочкой 2 с источником электрического тока и служащая анодом. Через пробку пропущена капиллярная трубка 3, связанная каучуковой трубкой 4 с напорным резервуаром 5, из которого ртуть вытекает по каплям в электролитическую ячейку (частота капания 10—30 ка-

пель в минуту). Ртуть в резервуаре с помощью погруженного в нее платинового контакта 6 связана с источником тока, так что каждая капля вытекающей из капилляра ртути, пока она от него не оторвалась, является катодом; на смену оторвавшейся капле тотчас возникает новая. Через ячейку продувается пузырьками водород для вытеснения растворенного в жидкости кислорода.

Электролитическую ячейку включают в общую схему (рис. 295). Источником тока является аккумулятор 1. Величина подаваемого напряжения меняется с помощью потенциометра 2. Силу тока определяют по показаниям чувствительного (зеркального) гальванометра 3. В настоящее время кроме визуальных

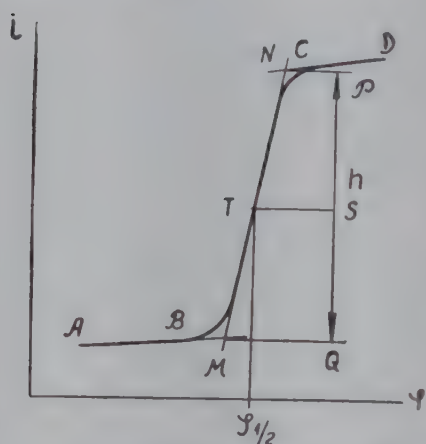


Рис. 293. Схема определения высоты волны и потенциала полуволны

полярографов имеются и саморегистрирующие приборы, вычерчивающие полярограмму по мере увеличения прилагаемого напряжения.



Рис. 294. Электролитическая ячейка:

1 — электролизер; 2 — соединение донного ртутного анода с источником тока; 3 — капилляр; 4 — соединительная резиновая трубка; 5 — резервуар со ртутью; 6 — трубка со ртутью и платиновым контактом для соединения с источником тока

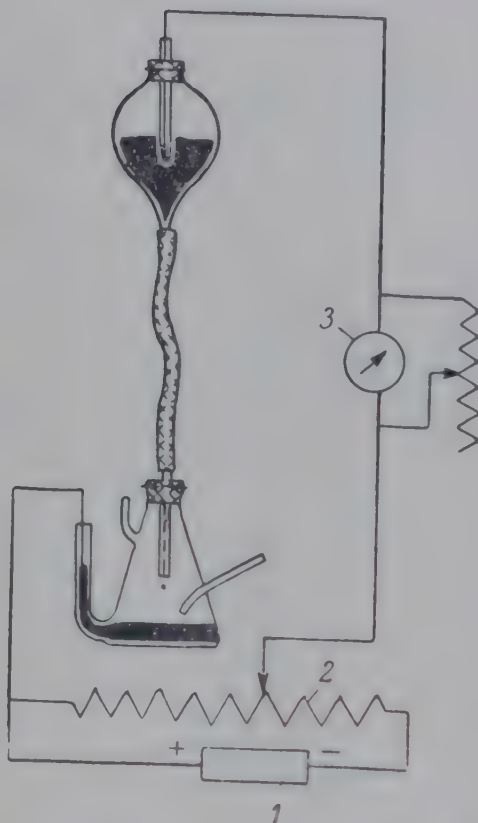


Рис. 295. Принципиальная схема полярографической установки:

1 — источник тока (аккумулятор); 2 — потенциометр; 3 — гальванометр с шунтом

Основное уравнение полярографии, называемое уравнением Ильковича, устанавливает связь величины диффузионного тока с концентрацией восстанавливаемого на катоде вещества и имеет вид [5]

$$i_d = 607 \text{ nCD}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6},$$

где i_d — предельный ток в мкА ;

n — число электронов, участвующих в электродной реакции;

C — концентрация реагирующего вещества в ммоль/л ;

D — коэффициент диффузии в $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$;

m — масса ртути, вытекающей из капилляра, в мг/сек ;

τ — время жизни одной капли в сек .

Работая с каждым данным веществом в одном и том же растворе при постоянной температуре (условия постоянства коэф-

коэффициента диффузии D) с одним и тем же капилляром и при одной и той же высоте напора ртути (условия постоянства значений m и τ), можно принять

$$607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} = \text{const} = K.$$

Тогда

$$i_d = K C. \quad (39)$$

Величина $K = \frac{i_d}{C}$ (мкА/ммоль/л) называется коэффициентом пропорциональности.

Подвергают полярографии несколько растворов данного вещества известной концентрации и определяют по уравнению (39) величину K . Зная коэффициент пропорциональности K для данного вещества, можно по величине диффузионного тока определить его концентрацию в растворе.

Важным достоинством полярографического метода является его высокая чувствительность, позволяющая работать при концентрации веществ $10^{-3} - 10^{-7}$ моль/л при объеме раствора 5—10 мл, а иногда даже 0,1—0,2 мл. При пользовании саморегистрирующими аппаратами определение занимает несколько минут.

В настоящее время полярографический метод стал широко применяться для аналитического определения содержания тех или иных органических соединений в исследуемых растворах или смесях, а иногда и для определения их строения. Однако далеко не все органические вещества способны восстанавливаться на ртутном капельном катоде. К числу полярографирующихся принадлежат соединения, содержащие карбонильную группу $>C=O$ (альдегиды, кетоны, хиноны), группы $-NO_2$, $-NO$, $-NHOH$, $-N=N-$ (нитро-, нитрозо-, гидроксимино-, азосоединения), $-N=C<$ (азометины), галоидопроизводные (RCI , RBr , RI), а также соединения с двойной или тройной связью, если она находится в сопряжении с другой активной группой. Таким образом, кислоты с α , β -двойной связью ($CH_3(CH_2)_n CH=CHCOOH$), кислоты типа малеиновой ($HOOCCH=CHCOOH$), ацетилендикарбоновой ($HOOC\equiv CCOOH$) и т. п. полярографируются, кислоты же типа олеиновой, в которых двойная связь не сопряжена с карбоксилем, не полярографируются.

Существенно, что большинство соединений, с которыми приходится иметь дело в химии жиров, не растворяется в воде. Однако полярографирование можно вести и в некоторых неводных растворителях (спирт, ацетон, диоксан) или в их смесях с водой. Представляется необходимым поддерживать в процессе полярографирования постоянство значения рН путем буферирования растворов и применять в качестве индифферентных электролитов, прибавляемых к растворам для повышения их проводимости, вещества, растворимые в органических растворителях ($LiCl$, $LiOH$, HCl , соли и основания тетраалкиламмония).

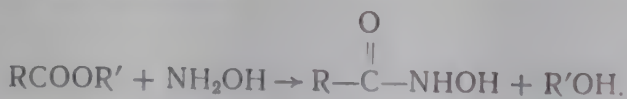
Насыщенные органические и, в частности жирные кислоты, не восстанавливаются на ртутном капельном катоде. Предельный ток слабых карбоновых кислот, обусловленный восстановлением ионов водорода, не пропорционален концентрации кислоты и потому не может служить аналитическим целям. Если это установлено для муравьиной, уксусной, изомасляной кислот, то тем более это относится к высшим кислотам, практически нерастворимым в воде.

Ниже даются некоторые примеры применения полярографического метода в исследовании жиров и сопутствующих им веществ.

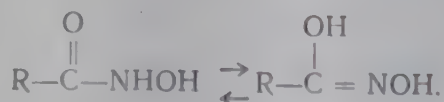
Определение жирнокислотного состава

Обычно встречающиеся в жирах ненасыщенные моноеновые (олеиновая, эруковая) и полиеновые с разделенными двойными связями (линолевая, линоленовая, арахидоновая) кислоты не полярографируются. Не исключена возможность, что полярографируются полиеновые кислоты с сопряженными двойными связями (элеостеариновая, паринаровая), однако соответствующего эмпирического материала в литературе по этому вопросу не имеется.

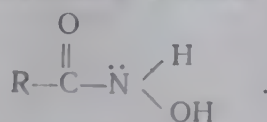
Не имея возможности непосредственно полярографировать жирные кислоты, прибегают к другим методам. Один из них заключается в превращении карбоновых кислот в соответствующие им гидроксамовые кислоты, для чего сложные эфиры кислот обрабатывают гидроксиламином:



Гидроксамовые кислоты в растворах являются смесью двух таутомерных форм:



По-видимому, восстанавливается первая форма, поскольку здесь двойная связь карбонильной группы находится в сопряжении с неподеленной электронной парой атома азота:



Найдено для капрогидроксамовой кислоты в 25- и 50%-ном этаноле $\tau_{1/2} = 1,92$ в, $K = 2,54$ мка/ммоль/л; для пальмитингидроксамовой в 85%-ном этаноле соответственно — 1,61 и 3,15; для олеингидроксамовой в 85%-ном этаноле — 1,62 и 1,86.

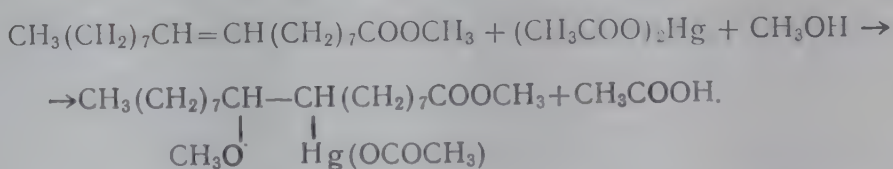
Весьма полезным является сочетание полярографии с бумажной хроматографией (стр. 237).

После разделения смеси жирных кислот на бумаге [8], обработки бумаги раствором уксуснокислой меди и действия на медные мыла специфическими реагентами на бумаге остаются окрашенные пятна жирных кислот. Участки бумаги с пятнами, соответствующими каждой отдельной кислоте, вырезают, разрезают на мелкие частицы и помещают в маленькие колбочки (емкостью 10 мл). Одновременно так же поступают с равновеликим кусочком бумаги, не содержащим медных мыл (контрольный опыт). В каждую колбочку наливают по 6 мл 0,1 н. серной кислоты и в течение 6 мин нагревают до 60°, экстрагируя тем самым медь в форме CuSO_4 . Растворы переводят через бумажный фильтр в мерные колбочки емкостью 10 мл; бумагу в экстракционной колбочке дважды промывают каждый раз 2 мл 0,1 н. серной кислоты и раствор тоже переводят через тот же фильтр в мерную колбочку. Доводят объем жидкости до метки. Так же поступают и с контрольной пробой. В каждом из полученных растворов полярографически определяют содержание меди (за вычетом показания контрольного опыта), а по содержанию меди, зная, из какого пятна она извлечена, рассчитывают содержание соответствующей кислоты.

В целях количественного определения ненасыщенных кислот в присутствии насыщенных смесь кислот превращают с помощью диазومتана в метиловые эфиры:



При действии уксуснокислой ртути в метанольном растворе на смесь метиловых эфиров жирных кислот ртутная соль присоединяется только к ненасыщенным компонентам смеси:



Если затем раствор смеси продуктов в петролейном эфире пропустить через колонку с кизельгуром, смоченным нитрометаном, то ртутные производные задерживаются в колонке, а сложные эфиры насыщенных кислот проходят через колонку, после чего могут быть омылены, хроматографически разделены и полярографически количественно определены, как описано выше. Зная общее содержание критических пар в каждом пятне на основе хроматографирования смеси жирных кислот до их разделения с помощью ацетата ртути и содержание насыщенного компонента на основе хроматографирования после разделения, по разности можно определить содержание ненасыщенного компонента.

Другой прием заключается в том, что метиловые эфиры смеси жирных кислот разделяют хроматографированием на бумаге; на бумаге же обрабатывают их метанольным раствором уксуснокислой ртути, отмывают излишек реактива и проявляют с помощью дифенилкарбазона ($C_6H_5N=NCONHNHC_6H_5$), который дает синее окрашивание в местах, где находятся ртутные комплексы. Окрашенные пятна вырезают, элюируют и определяют полярнографически содержание ртути в элюатах.

Определение гидроперекисей [10—13]

В области исследования самоокисления жиров полярнография является методом, позволяющим непосредственно определять перекисные соединения в смеси продуктов окисления без предварительного выделения их в индивидуальном состоянии.

Кислородсодержащие соединения можно разделить на полярнографически восстанавливаемые и полярнографически невосстанавливаемые. К первым относятся гидроперекиси, перекиси, ненасыщенные альдегиды и кетоны, алифатические дикетоны. Ко вторым — эпокиси, насыщенные монокетоны и альдегиды, окси- и диоксисоединения.

Полярнографирование окисленных продуктов проводят в 0.3 М растворе хлористого лития в смеси равных объемов метанола и бензола [10] по методике, описанной выше. В этих условиях перекиси и гидроперекиси дают свойственные им полярнографические волны, высота которых прямо пропорциональна концентрации этих веществ в анализируемом продукте. Потенциал полуволны перекисей лежит вблизи 0.19 в, в то время как гидроперекиси имеют потенциал полуволны в области 0.9 в [11]. Сильное различие в значениях потенциалов полуволны перекисей и гидроперекисей облегчает идентификацию названных соединений.

Количество перекисей, найденное полярнографически, не всегда соответствует количеству, определенному йодометрически. В некоторых случаях оно является более низким. Это свидетельствует о том, что не все перекиси, образующиеся при самоокислении, представляют собой гидроперекиси. С помощью полярнографического анализа установлено, что более 28% перекисей, образующихся при самоокислении метилолеата, не являются гидроперекисями [12].

Критерием того, что полярнографический и химический методы фиксируют одну и ту же структуру (например, гидроперекись), является линейная зависимость между перекисным числом, определенным йодометрически, и высотой полярнографической волны [13]. Как правило линейная зависимость между этими величинами существует до перекисного числа 275—300 $мэкв O_2/кг$. При более высоких значениях характер зависимости изменяется. Это указывает на образование вторичных продуктов окисления, для определения которых полярнографический метод не пригоден.

Определение содержания нативного госсипола [14, 15]

Навеску хлопкового масла (0,5—1,2 г) помещают в пикнометр емкостью 10 мл¹. Пикнометр заполняют до метки 0,25 н. раствором NaOH, предварительно продутого водородом до полного удаления растворенного кислорода во избежание окисления госсипола. Содержимое пикнометра энергично взбалтывают в течение 1 мин и переносят в электролизер (см. рис. 294), который предварительно дважды споласкивают анализируемым раствором.

Чтобы исключить доступ воздуха, в электролизер плотно вставляют капилляр, через который каплями подается ртуть (ртутный капельный катод), и снимают поляризационную кривую при выбранной шунтировке полярографа. Затем определяют высоту полярографической волны (стр. 718) и вычисляют количество госсипола (х) в процентах в масле по формуле

$$x = \frac{Kh\eta}{P \left(10 - \frac{P}{0,925} \right)},$$

где К — постоянная для данного капилляра и температуры, показывающая, чему соответствует одно деление шкалы гальванометра в пересчете на 1 мг госсипола;

h — высота полярографической волны в мм;

η — введенный шунт полярографа, показывающий, во сколько раз уменьшен ток, идущий через гальванометр;

P — навеска масла в г;

10 — объем пикнометра в мл;

0,925 — плотность масла.

Продолжительность определения этим методом составляет 30—40 мин, точность метода 1—3 отн. %.

Полярография с успехом применяется также для количественного определения содержания тяжелых металлов в жировых препаратах, для обнаружения и количественного определения в жирах различных антиоксидантов (пропилгаллата, полифенолов, токоферолов и пр.) и для других целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я. Полярографический метод. Л., Химтеоретиздат, 1937.
2. Гейровский Я. Техника полярографического исследования. М., ИЛ, 1951.
3. Кольтгоф И. М., Лингейн Д. Д. Полярография. М., Госхимиздат, 1948.
4. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М., Госхимиздат, 1960.
5. Юннг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. М., Госатомиздат, 1960, стр. 70—100.

¹ При небольшом содержании госсипола в масле навеску увеличивают и применяют пикнометр емкостью 25 мл.

6. Коршунов И. А. Краткое руководство по количественному полярографическому анализу. Горький, 1950.
 7. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959.
 8. Kaufmann H. P. *Analyse der Fette und Fettprodukte*, Berlin, 1958, 799—803; 889—893.
 9. Schwabe K. *Polarographie und Chemische Konstitution organischer Verbindungen*, Berlin, 1957.
 10. Гржиwo В. С., Берх М. С. Полярографический метод в химико-техническом контроле пищевого производства, М., ГОСИНТИ, 1959, стр. 54.
 11. Willits C. O., Ricciuti C., Knight H. B., Swern D. *Analyt. Chem.*, 24, 1952, 785.
 12. Swern D. and al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, 3135.
 13. Lewis W. R., Quackenbush F. W. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 26, 1949, 53.
 14. Маркман А. Л., Колесов С. Н. *Ж. прикл. химии*, т. 28, 1956, стр. 242.
 15. Маркман А. Л., Ржехин В. П. Госсипол и его производные. М., «Пищевая промышленность», 1965, стр. 209—211.
-

XV. РАДИОИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

РАДИОАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Метод радиоактивных индикаторов (меченых атомов) основан на том, что в любых процессах (физических, химических, биологических и др.) атомы радиоактивных изотопов ведут себя практически так же, как и стабильные изотопы того же элемента. Исключением из этого правила являются лишь радиоактивные изотопы наиболее легких элементов, массовое число которых сильно отличается от атомного веса природной изотопной смеси, например тритий (массовое число 3) и водород (атомный вес 1,008). Однако уже для углерода это различие несущественно.

Радиоактивные изотопы могут быть обнаружены с помощью ряда методов, из которых большая часть основана на ионизационном эффекте радиоактивных излучений. Методы регистрации радиоактивных излучений при сравнительной простоте измерений отличаются исключительно большой чувствительностью. С их помощью радиоактивные изотопы могут быть обнаружены в количествах до 10^{-20} г (чувствительность химических методов обнаружения элементов — до 10^{-6} г, спектрометрических — до 10^{-13} г).

Наряду с высокой чувствительностью метод радиоактивных индикаторов отличается большой специфичностью, связанной с их радиоактивным излучением. Определение активности излучения может производиться в присутствии значительных количеств неактивного вещества, что освобождает исследователя от необходимости производить очистку проб, выделяя изучаемое вещество в химически чистом виде.

Мечеными могут быть не только атомы, но и молекулы, если в их состав введены меченые атомы. В настоящее время промышленность выпускает до 1700 различных меченых соединений, из них 900 органических, меченых тритием и углеродом-14. Это открывает широкие возможности применения метода в области исследования жиров и масел.

Однако следует иметь в виду, что излучение радиоактивных изотопов вредно для организма человека. Поэтому все работы с применением радиоактивных изотопов проводятся в специально оборудованных лабораториях. При создании изотопных лабора-

горий, организации и проведении работ с радиоактивными веществами следует строго придерживаться действующих санитарных правил работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений, предупреждающих возможность вредного воздействия радиоактивного излучения на организм [1].

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

РАДИОАКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Радиоактивность — самопроизвольное превращение неустойчивых (радиоактивных) изотопов одного химического элемента в изотопы (стабильные или радиоактивные) другого элемента. Радиоактивность, наблюдающуюся у существующих в природных условиях изотопов, называют естественной, а радиоактивность изотопов, полученных посредством различных ядерных реакций, — искусственной. Принципиальной разницы между природной и искусственной радиоактивностью не существует, так как свойства изотопа не зависят от способа его образования.

Существуют следующие типы радиоактивных превращений: альфа-распад, бета-распад, электронный захват (ЭЗ), изомерный переход и спонтанное (самопроизвольное) деление атомных ядер. Радиоактивные превращения обычно сопровождаются выбрасыванием частиц из атомных ядер. Краткая характеристика этих процессов дана в табл. 168.

Таблица 168

Тип радиоактивности	Изменение заряда ядра ΔZ	Изменение массового числа ΔA	Сущность процесса
α -Распад	-2	-4	Вылет из ядра двух p и двух n , связанных в α -частицу
β -Распад	± 1	0	Внутриядерное взаимное превращение n и p
β^- -распад	$+1$	0	$n \rightarrow p + [e^- + \tilde{\nu}]$
β^+ -распад	-1	0	$p \rightarrow n + [e^+ + \nu]$
Электронный захват	-1	0	$p + e^- \rightarrow n + [\nu]$
Спонтанное деление	$\sim \frac{1}{2} Z$	$\sim \frac{1}{2} A$	Деление на осколки (чаще всего два) сравнимых масс и зарядов

Обозначения: p — протон, n — нейтрон, e^- — электрон, e^+ — позитрон, ν — нейтрино (электронейтральная частица с ничтожно малой массой покоя), $\tilde{\nu}$ — антинейтрино, $[\]$ — вылетающие частицы.

В большинстве случаев ядра, образовавшиеся в результате радиоактивного распада, оказываются возбужденными. Избыточная энергия возбуждения снимается, как правило, путем излучения гамма-квантов, которым (за отдельными исключениями) и сопровождаются все типы радиоактивности.

АКТИВНОСТЬ РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ, ЗАКОН РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

Радиоактивные препараты принято характеризовать их активностью — числом распадов ядер атомов в единицу времени, то есть скоростью распада. За единицу активности принимают кюри — активность такого препарата, в котором в 1 сек происходит $3,7 \times 10^{10}$ актов распада ($2,22 \times 10^{12}$ расп/мин). Скорость распада препарата пропорциональна числу содержащихся в нем радиоактивных атомов. Таким образом,

$$\Lambda = - \frac{dN}{dt} = \lambda N, \quad (40)$$

где Λ — активность препарата;

dN — число атомов, распадающихся за время dt ;

λ — постоянная радиоактивного распада, характерная для данного изотопа;

N — число радиоактивных атомов в препарате.

Из уравнения (40) вытекают статистический (справедливый лишь для очень большого числа атомов) закон радиоактивного распада:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (41)$$

где N_t — количество радиоактивных атомов в момент t ;

N_0 — количество радиоактивных атомов в начальный момент ($t = 0$)

и аналогичный ему закон спада активности препарата с течением времени:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}, \quad (42)$$

где A_t — активность препарата в момент t ;

A_0 — активность препарата в начальный момент ($t = 0$).

На практике различные радиоактивные изотопы характеризуют легко определяемым экспериментально периодом полураспада, то есть промежутком времени, в течение которого распадается половина ядер радиоактивного вещества. Величина периода полураспада строго постоянна для данного изотопа, но для различных изотопов колеблется в чрезвычайно широких пределах от ничтожных долей секунды до миллиардов лет.

Период полураспада T связан с постоянной λ следующим выражением: $T = \frac{0,693}{\lambda}$.

Тогда выражения (41) и (42) запишутся в таком виде:

$$N_t = N_0 e^{-\frac{0,693 t}{T}} \quad \text{и} \quad A_t = A_0 e^{-\frac{0,693 t}{T}}$$

Если обозначить $e^{-\frac{0,693 t}{T}} = k$, то $A_t = \frac{A_0}{k}$.

Значения коэффициента k в зависимости от $\frac{t}{T}$ помещены в табл. 169 и позволяют быстро рассчитывать спад активности препарата за любой промежуток времени.

Таблица 169

$\frac{t}{T}$	k	$\frac{t}{T}$	k	$\frac{t}{T}$	k	$\frac{t}{T}$	k
0,00	1,00	1,10	2,13	2,40	5,26	4,60	24,29
0,05	1,03	1,15	2,20	2,50	5,64	4,70	26,05
0,10	1,07	1,20	2,29	2,60	6,05	4,80	27,94
0,15	1,11	1,25	2,36	2,70	6,49	4,90	29,96
0,20	1,15	1,30	2,46	2,80	6,96	5,00	32,00
0,25	1,19	1,35	2,54	2,90	7,46	5,10	34,12
0,30	1,23	1,40	2,63	3,00	8,00	5,20	36,60
0,35	1,27	1,45	2,72	3,10	8,58	5,30	39,25
0,40	1,32	1,50	2,82	3,20	9,21	5,40	42,10
0,45	1,36	1,55	2,92	3,30	9,87	5,50	45,15
0,50	1,41	1,60	3,02	3,40	10,54	5,60	48,42
0,55	1,46	1,65	3,13	3,50	11,36	5,70	51,94
0,60	1,52	1,70	3,25	3,60	12,06	5,80	55,70
0,65	1,57	1,75	3,35	3,70	12,94	5,90	59,74
0,70	1,62	1,80	3,47	3,80	13,87	6,00	64,00
0,75	1,68	1,85	3,59	3,90	14,88	7,00	128,00
0,80	1,73	1,90	3,72	4,00	16,00	8,00	256,00
0,85	1,80	1,95	3,85	4,10	17,12	9,00	512,00
0,90	1,86	2,00	4,00	4,20	18,17	10,00	1024,00
0,95	1,93	2,10	4,31	4,30	19,69	11,00	2048,00
1,00	2,00	2,20	4,57	4,40	21,12	12,00	4096,00
1,05	2,05	2,30	4,90	4,50	22,65		

СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ И ПРОТИВОРАДИАЦИОННАЯ ЗАЩИТА

Альфа-лучи это положительно заряженные ионы гелия (He^{++}), вылетающие из атомных ядер с начальной скоростью 14—20 тыс. км/сек. Энергия альфа-частиц обычно составляет 4—9 Мэв¹.

Альфа-излучение наблюдается, как правило, только у тяжелых и преимущественно естественно-радиоактивных элементов.

Альфа-частицы обладают весьма малой проникающей способностью, так как они очень интенсивно расходуют свою энергию на ионизацию молекул и атомов среды, в которой распространяются.

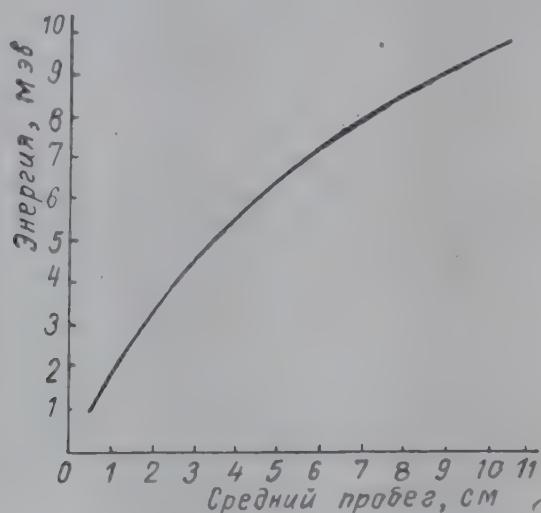


Рис. 296. Зависимость пробега в воздухе
α-частиц от их энергии

На рис. 296 показана зависимость величины пробега альфа-частиц в воздухе от их энергии. Величину пробега в различных веществах с точностью до $\pm 15\%$ можно рассчитывать по формуле

$$R = 0,0003 \frac{R_0}{\rho} \sqrt{A},$$

где R — пробег альфа-частицы в данном веществе в см;

R_0 — пробег альфа-частицы в воздухе в см;

ρ — плотность вещества в г/см³;

A — атомный вес вещества.

Для сложных веществ закономерность поглощения является аддитивной.

¹ Электронвольт (эв) — энергия, получаемая электроном или другой частицей, несущей один элементарный заряд, при прохождении разности потенциалов 1 в; 1 килоэлектронвольт (кэв) = 10^3 эв; 1 мегаэлектронвольт (Мэв) = $= 10^6$ эв.

Альфа-излучение полностью поглощается листом плотной бумаги, слоем алюминия толщиной 0,05 мм и т. д. Поэтому обычная одежда и тонкие резиновые перчатки являются достаточной защитой от внешнего облучения при работе с альфа-радиоактивными препаратами.

Чрезвычайно опасным является попадание альфа-радиоактивных загрязнений внутрь организма (вдыхание, заглатывание). При этом ионизационный эффект альфа-частиц сказывается очень сильно, вызывая тяжелое поражение организма.

Бета-лучи состоят из электронов (e^-) или позитронов (e^+), выбрасываемых из ядер со скоростью 100—300 тыс. км/сек. Бета-излучение обладает сплошным энергетическим спектром, в котором энергия бета-частиц принимает все значения от нуля до $E_{\text{макс}}$ (рис. 297). Максимальная энергия частиц лежит в пределах 0,01—10 Мэв.

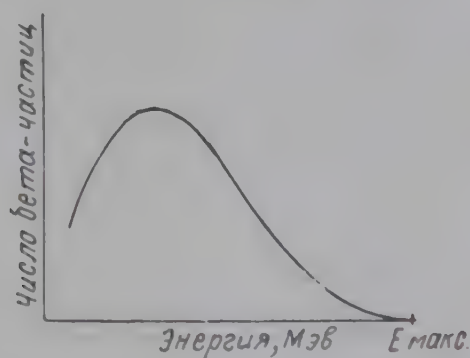


Рис. 297. Непрерывный энергетический спектр простого β -распада

Бета-лучи обладают значительно большей проникающей способностью, нежели альфа-лучи. Их пробег в воздухе в зависимости от энергии бета-частиц составляет от долей миллиметра до нескольких метров и более. Вместе с тем удельная ионизирующая способность бета-частиц в несколько раз меньше, чем у альфа-частиц той же энергии.

Поглощение бета-частиц при прохождении через вещество довольно точно подчиняется экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-\mu d}, \quad (43)$$

где I_0 — интенсивность излучения (число бета-частиц), измеренная в отсутствие поглощения;

I — интенсивность излучения, прошедшего через слой поглотителя толщиной d см;

μ — линейный коэффициент поглощения (в см^{-1}) в данном веществе — постоянная, характеризующая бета-излучение с данным спектром.

Значения μ в некотором приближении прямо пропорциональны плотности (ρ) поглощающей среды. Таким образом, отношение

$\frac{\mu}{\rho}$ будет почти постоянным для различных веществ. Тогда уравнение (43) может быть представлено в виде

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} R}, \quad (44)$$

где $\frac{\mu}{\rho}$ — массовый коэффициент поглощения в $\text{см}^2/\text{г}$;

R — толщина поглощающего слоя в $\text{г}/\text{см}^2$.

Такой способ выражения толщины поглощающего слоя очень удобен и широко распространен, так как позволяет сопоставлять поглощение в различных по плотности веществах.

Для бета-излучений с максимальной энергией выше 0,5 Мэв массовый коэффициент поглощения $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ может быть рассчитан по эмпирической формуле $\frac{\mu}{\rho} = \frac{22}{E_{\text{макс}}^{1/3}}$.

Зная массовый коэффициент поглощения, нетрудно определить толщину слоя половинного ослабления по формуле

$$R_{1/2} = \frac{0,693 \rho}{\mu} \text{ г}/\text{см}^2. \quad (45)$$

Приближенный характер формул (43) и (44) приводит к неправильному выводу о неограниченном проникновении бета-излучения в среду.

В действительности, каждому максимальному значению энергии бета-спектра ($E_{\text{макс}}$) отвечает конечная толщина слоя полного поглощения. Эта зависимость графически представлена на рис. 298.

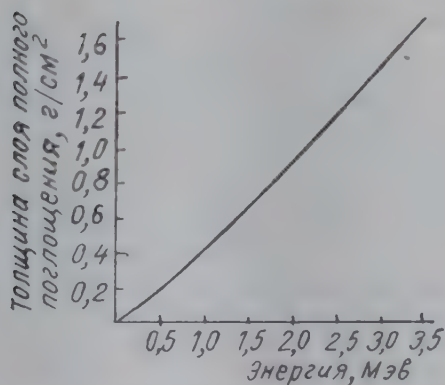


Рис. 298. Зависимость толщины слоя полного поглощения от максимальной энергии β -лучей

Для защиты от бета-излучения используют экраны из легких материалов (органическое стекло, зеркальное стекло, алюминий) с толщиной, превышающей толщину слоя полного поглощения бета-лучей с данной максимальной энергией ($E_{\text{макс}}$).

Использование защитных материалов со значительной плотностью (железо, свинец, свинцовое

стекло и т. п.) недопустимо, так как при движении бета-частиц в электростатических полях ядер тяжелых элементов возникает так называемое жесткое тормозное излучение, аналогичное рентгеновскому, с энергией, пропорциональной зарядовому числу вещества поглотителя. Тормозное излучение обладает высокой проникающей способностью и вредно для организма.

Гамма-лучи — кванты энергии (фотоны), испускаемые атомными ядрами со скоростью распространения света в виде жестких электромагнитных колебаний, характеризующихся длинами волн от 0,005 до 0,4 Å¹. Энергия гамма-лучей составляет 0,05—10 Мэв. Чаще всего гамма-лучи сопровождают явление бета-распада. Реже они наблюдаются одновременно с альфа-излучением.

Упомянутые выше процессы электронного захвата (ЭЗ) и изомерного превращения атомных ядер (ИП) всегда сопровождаются гамма-излучением.

Гамма-лучи являются наиболее проникающим видом радиоактивных излучений. При прохождении гамма-лучей через вещество их интенсивность постепенно уменьшается, асимптотически приближаясь к нулю. В отличие от бета-лучей здесь не наблюдается определенной максимальной величины пробега.

Поглощение гамма-лучей происходит, как и поглощение бета-лучей, по экспоненциальному закону и количественно характеризуется формулами (43), (44) и (45).

В сложном спектре гамма-лучей закономерность поглощения является аддитивной.

Удельная ионизирующая способность гамма-лучей вследствие меньшей их поглощаемости значительно меньше, нежели у альфа- и бета-излучений. Ионизирующее действие гамма-лучей обусловлено главным образом быстрыми электронами, которые выбиваются гамма-квантами при прохождении через вещество.

Защиту от гамма-лучей рассчитывают обычно с помощью номограмм или таблиц, в которых кратность ослабления k представлена как функция энергии гамма-кванта и толщины материала поглотителя.

Мощность дозы, создаваемую на рабочем месте точечным источником, подсчитывают по формуле

$$P = 2300 \frac{m}{R^2},$$

где P — мощность дозы в *мкр/сек*;

m — активность препарата в *мг·экв радия*;

R — расстояние от источника в *м*.

Далее вычисляют необходимую кратность ослабления k

$$k = \frac{P}{P_0},$$

где P_0 — предельнодопустимая мощность дозы, устанавливаемая санитарными правилами работы с радиоактивными веществами.

Зная коэффициент ослабления и энергию гамма-кванта, по номограммам или таблицам находят необходимую толщину защиты. В качестве защитных материалов используют свинец, же-

¹ 1 ангстрем (Å) = 10⁻⁸ см.

лезо, чугун, бетон, кирпич, воду и т. д. При грубых расчетах можно считать, что коэффициент ослабления k пропорционален плотности материала защиты ρ , т. е.

$$\frac{k_1}{\rho_1} = \frac{k_2}{\rho_2} = \dots$$

РЕГИСТРАЦИЯ ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Существует ряд методов регистрации ядерных излучений. Наиболее распространенным из них при проведении работ с радиоактивными индикаторами является ионизационный метод с применением самогасящихся газовых счетчиков Гейгера — Мюллера.

СЧЕТЧИКИ ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Счетчик для регистрации бета-частиц, позитронов и гамма-квантов представляет собой трубку, содержащую газ под давлением около 100 мм рт. ст. В качестве наполнителя обычно используют какой-либо инертный газ с добавкой 10% многоатомного газа, например паров этилового спирта или галогена (хлор, бром). В счетчике имеются два электрода, изолированные друг от друга. Положительным электродом служит металлическая нить, отрицательным — корпус счетчика, изготавливаемый из металла или стекла с металлизированной внутренней поверхностью.

Теория газового счетчика довольно сложна. Здесь достаточно указать, что если при прохождении заряженной частицы или гамма-кванта между электродами счетчика образуется хотя бы одна пара ионов, она вызывает электронно-ионную лавину, в результате чего радиоизмерительная аппаратура, соединенная с нитью счетчика, зарегистрирует импульс напряжения в его цепи.

Прекращение разряда осуществляется за счет гасящей добавки. Молекулы органической гасящей добавки при этом диссоциируют, что ограничивает срок службы такого счетчика 10^{10} импульсами. Срок службы галогенных счетчиков практически неограничен, так как в них наряду с диссоциацией происходит рекомбинация молекул галогена.

После каждого разряда счетчик остается некоторое время нечувствителен к внешнему облучению. Это время, называемое «мертвым» временем счетчика, составляет приблизительно 2×10^{-4} сек. Поэтому при измерении высокоактивных препаратов необходимо вводить в зарегистрированное в единицу времени число импульсов (скорость счета) поправку по формуле

$$I_0 = \frac{I}{1 - I\tau},$$

где I_0 — истинное число частиц, прошедших через счетчик в единицу времени;

I — измеренная скорость счета;

τ — «мертвое» время счетчика.

Качество счетчика определяется его рабочей (счетной) характеристикой, построение которой обязательно для каждого вновь вводимого в эксплуатацию счетчика. Для построения рабочей характеристики измеряют скорость счета от какого-либо фиксированного источника радиоактивности в зависимости от поданного на счетчик напряжения. Измерения производят через каждые 25—50 в. По данным измерений строят рабочую характеристику счетчика (рис. 299).

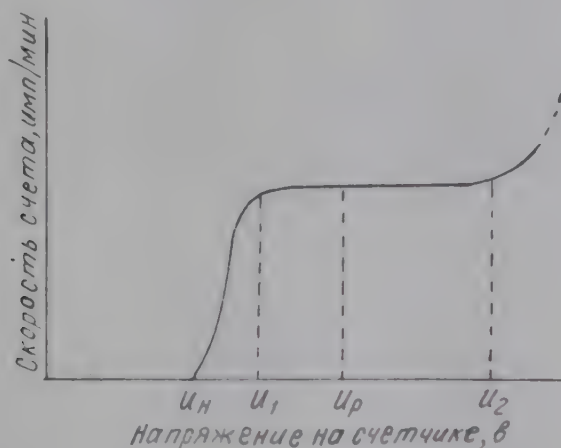


Рис. 299. Вид рабочей характеристики счетчика

U_n называют напряжением начала счета. От U_1 до U_2 скорость счета примерно постоянна — эту часть рабочей характеристики называют плато счетчика. Точка U_r называется рабочим напряжением. Рабочее напряжение выбирают таким образом, чтобы

$$U_r = U_1 + \frac{U_2 - U_1}{3}.$$

Напряжение начала счета составляет у галогенных счетчиков 300—310 в, у счетчиков с органической гасящей добавкой — 800—1500 в. Протяженность плато составляет соответственно в среднем 80 и 250 в. Плато у счетчиков всех типов имеет небольшой наклон.

При построении рабочей характеристики следует остерегаться значительного увеличения напряжения за область плато, так как при этом счетчик входит в режим тлеющего разряда и может выйти из строя.

В процессе эксплуатации счетчика плато, а следовательно, и значение рабочего напряжения смещаются в сторону более высоких напряжений. Поэтому необходимо периодически проверять рабочую характеристику счетчика.

Для регистрации различных излучений служат счетчики соответствующих типов.

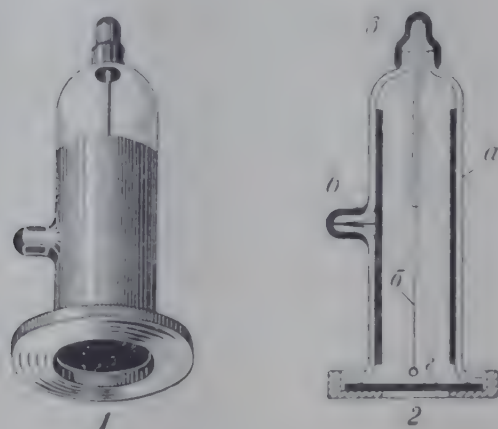


Рис. 300. Торцовый счетчик:

1 — внешний вид счетчика; 2 — счетчик в разрезе

a — металлизированный стеклянный корпус; *б* — металлическая нить с бусинкой; *в* — контакты; *г* — слюдяное окно

Так, торцовые счетчики (рис. 300) МСТ-17, СИ-ЗБ (МСТ-18), СБТ-7 (галогенный) и др. с тонким слюдяным окном (поверхностная плотность не более 5 мг/см^2) предназначены для измерения мягкого бета-излучения ($E_{\text{макс}} < 0,5 \text{ Мэв}$), но могут быть использованы и для регистрации более жестких бета-лучей.

Жесткие бета-лучи ($E_{\text{макс}} > 0,5 \text{ Мэв}$) регистрируются цилиндрическими счетчиками СТС-5, СТС-6 со стальным корпусом толщиной не более 60 мг/см^2 (рис. 301).

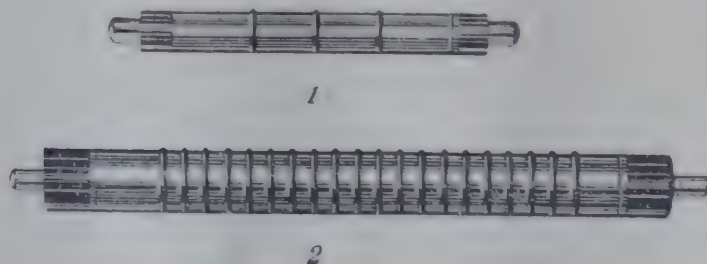


Рис. 301. Цилиндрический счетчик со стальным корпусом:

1 — счетчик СТС-5; 2 — счетчик СТС-6

Гамма-лучи регистрируются счетчиками МС, ВС, ГС и др. со стеклянным баллоном с металлизированной внутренней поверхностью (рис. 302).

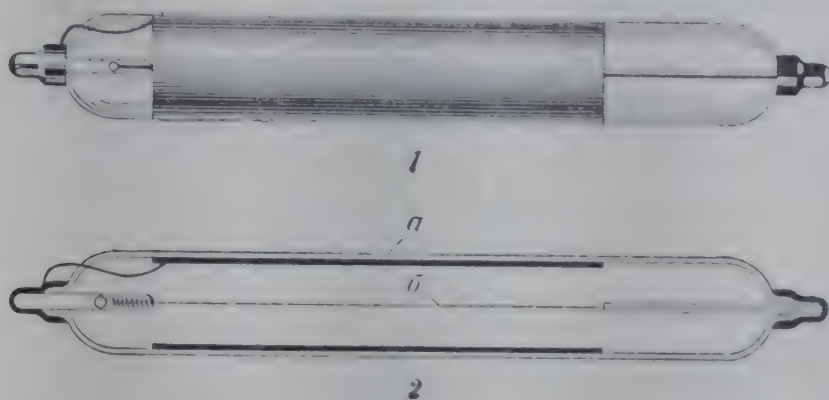


Рис. 302. Цилиндрический счетчик со стеклянным корпусом:
1 — внешний вид счетчика; 2 — счетчик в разрезе
а — металлизированный стеклянный корпус; б — металлическая нить

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Для измерения числа электрических импульсов, поступающих от газовых счетчиков, используют счетные установки двух типов: а) с регистрацией электромеханическим счетчиком; б) с регистрацией специальными лампами-декатронами.

Декадно-счетная установка ДП-100 является прибором первого типа (рис. 303). В комплект установки входят следующие основные части: пульт установки (П); блок газового счетчика (БС); домик свинцовый счетный (ДСС).

Пульт установки (П) включает в себе пересчетное устройство, снижающее частоту импульсов, поступающих с газового счетчика на электромеханический, в 100 раз (коэффициент пересчета 100:1); блок питания, обеспечивающий подачу стабилизированного напряжения на газовый счетчик любого типа (интервал регулируемого напряжения 0—2500 в); контрольный генератор и элементы управления и контроля за работой установки. Запуск и остановка пересчетного устройства и электромеханического счетчика осуществляется пусковой кнопкой секундомера.

Отсчет числа зарегистрированных импульсов снимают со шкал электромеханического счетчика и светового табло пульта. Каждое деление малой шкалы равно 10 000 импульсов, большой шкалы — 100 импульсам. Световое табло позволяет отсчитывать от 1 до 99 импульсов.

Блок газового счетчика (БС) помещается на стенке защитного домика и может быть использован с любым серийным счетчиком

(торцовым и цилиндрическим). Домик свинцовый счетный (ДСС) ослабляет внешний гамма-фон в 8—10 раз и улучшает тем самым условия измерения препаратов.

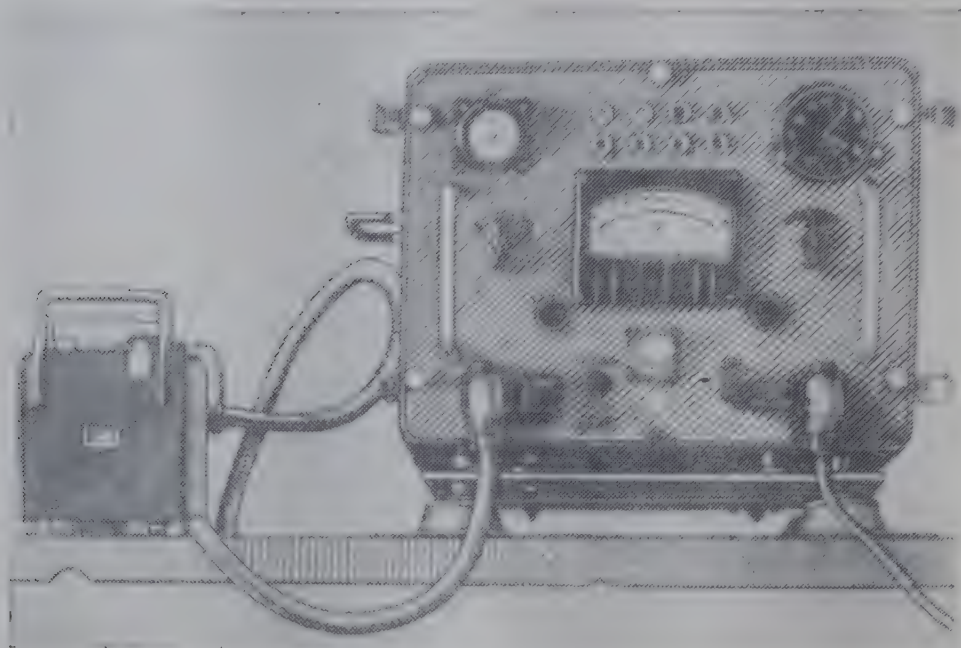


Рис. 303. Декадно-счетная установка ДП-100:

1 — пульт управления (П); 2 — домик свинцовый счетный (ДСС)

Радиометр ПП-8 является прибором второго типа (рис. 304). В комплект установки входят следующие основные части: пересчетный прибор (ПСТ-100); стабилизированный высоковольтный выпрямитель (ВСВ-2); блок газового счетчика (УГС-1).

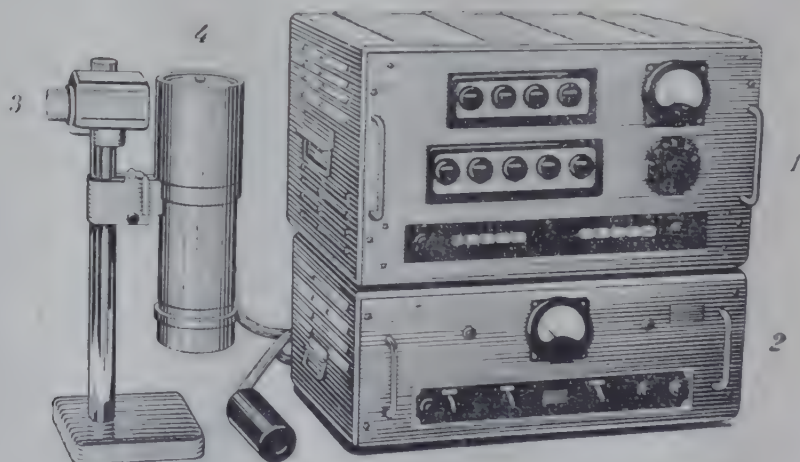


Рис. 304. Радиометр ПП-8:

1 — пересчетный прибор (ПСТ-100); 2 — высоковольтный выпрямитель (ВСВ-2); 3 — блок газового счетчика (УГС-1); 4 — блок фотоумножителя

Пересчетный прибор (ПСТ-100) представляет сочетание схемы пересчета с коэффициентом $10:1$ и счетной схемы, собранной на пяти декатронах. В пересчетный прибор введен электронный секундомер, собранный на четырех декатронах. Внутренняя коммутация пересчетного прибора обеспечивает автоматическую остановку счета и электронного секундомера либо после набора заданного числа (10^3 — 10^6) импульсов, либо по истечении заданного интервала времени (10 — 1000 сек).

Включение установки осуществляется нажатием любой кнопки пульта, установка нулевых показаний — нажатием кнопки «сброс» и одновременный запуск счетной схемы и электронного секундомера — нажатием кнопки «пуск».

Если нужно измерять активность препарата в течение времени, превышающего 10^3 сек, пользуются обычным секундомером, а установку выключают вручную нажатием кнопки «стоп».

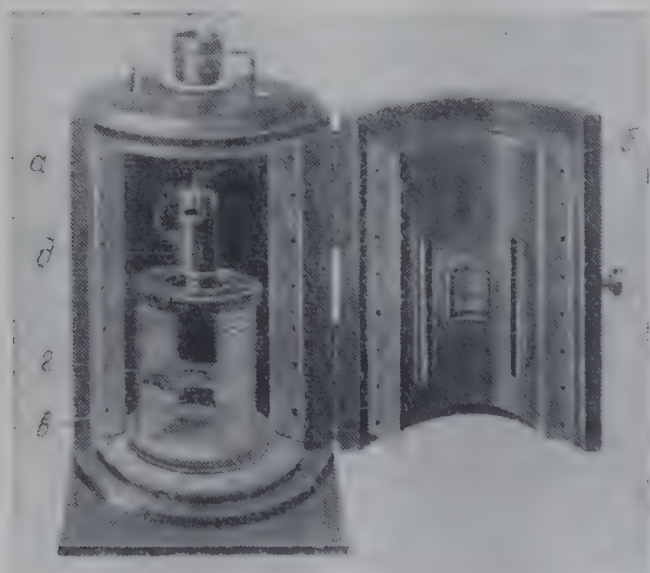


Рис. 305. Свинцовый домик типа «ДС»
а — корпус; б — дверца; в — этажерка; г — полочка с препаратом; д — торцовый счетчик

Результаты измерений снимают непосредственно с декатронов по значениям чисел, соответствующих положениям светящихся разрядных промежутков. Первый декактрон регистрирует десятки импульсов, второй — сотни, третий — тысячи и т. д. Единичные импульсы регистрирует пересчетная декада, а отсчеты фиксируются индикаторными лампочками на световом табло.

Время отсчитывают по электронному секундомеру, у которого первый декактрон показывает десятые доли секунды, второй — секунды, третий — десятки секунд и четвертый — сотни секунд.

Стабилизированный высоковольтный выпрямитель (ВСВ-2) обеспечивает на выходе напряжение 400 — 2200 в.

Блок газового счетчика (УГС-1) может быть использован с любым серийным счетчиком (торцовым и цилиндрическим) и подключен к любому стандартному свинцовому домику, например ДС (рис. 305).

В комплект обеих описанных установок входит блок фотомножителя со сцинтилляторами (сцинтилляционный счетчик). Этот блок используется для счета альфа-излучений и в редких случаях — для счета гамма-излучений.

ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТОВ

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

В зависимости от задач эксперимента активность препаратов измеряют либо относительным, либо абсолютным методом.

Относительным называют метод измерения, которым в строго одинаковых условиях определяют отношение активностей препаратов, приготовляемых на различных стадиях эксперимента.

Этот метод основан на линейной зависимости скорости счета (числа импульсов, регистрируемых радиометрическим прибором в единицу времени) от скорости радиоактивного распада образца, откуда следует, что отношение скоростей счета сравниваемых препаратов равно отношению их активностей:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1}{A_2}.$$

Под одинаковыми условиями измерений подразумевают:

а) идентичность геометрических условий счета, предусматривающую идентичность формы и равенство площадей препаратов, а также идентичность расположения препаратов по отношению к счетчику. При измерениях с торцовыми счетчиками препараты обычно готовят в форме круга с диаметром, равным $2/3$ диаметра входного окна счетчика;

б) одинаковое самопоглощение (поглощение частиц, выбрасываемых ядрами атомов нижележащих слоев препарата, вышележащими слоями), что достигается за счет одинаковой поверхностной плотности (в мг/см^2) сравниваемых препаратов;

в) одинаковое обратное рассеяние (попадание в счетчик определенной доли частиц, двигавшихся в сторону, противоположную счетчику, но отраженных материалом подложки), что достигается применением подложек одинаковой толщины и изготовленных из одного и того же материала. Обратное рассеяние может быть сведено к минимуму путем применения тонких подложек из легких материалов (алюминий, оргстекло и т. п.)¹;

¹ При регистрации гамма-излучения пункты б и в существенного значения не имеют.

г) использование при измерениях одного и того же счетчика и одной и той же счетной установки.

При соблюдении всех перечисленных условий в результаты измерений не требуется вводить никаких поправок, за исключением поправки, учитывающей влияние фона и поправки на радиоактивный распад, необходимой при работе с короткоживущими изотопами. Первую поправку вводят в результат измерения, вычитая из суммарной скорости счета от препарата и фона ($I_{п+ф}$) скорость счета фона ($I_{ф}$):

$$I = I_{п+ф} - I_{ф},$$

где I — скорость счета.

Поправку на радиоактивный распад вводят в соответствии со сказанным на стр. 728, приводя все выполненные в ходе данного эксперимента измерения к одному и тому же моменту, например к моменту первого измерения.

При относительных измерениях скорость счета от препарата I часто называют относительной (замеренной) активностью или просто активностью с указанием единицы измерения (*имп/мин*, *имп/сек*) в отличие от активности A (абсолютной активности), характеризующей скорость радиоактивного распада и выражающейся числом распадов в единицу времени (*расп/мин*, *расп/сек*).

Абсолютным называют такой метод измерения активности, который позволяет определить абсолютную активность образца в распадах в единицу времени или в кюри.

Необходимость в абсолютном определении активности препаратов возникает обычно лишь при дозиметрических, отдельных физических и радиотоксикологических исследованиях, при количественных определениях того или иного радиоактивного изотопа в изучаемом объекте и т. п. Абсолютное определение активности можно проводить двумя путями: косвенным и прямым.

Косвенный путь сводится к тому, что, соблюдая перечисленные выше условия идентичности измерений, последовательно определяют скорость счета от исследуемого и эталонного препаратов. В качестве эталонов используют либо паспортизированные, либо специально приготовленные препараты с известной абсолютной активностью. Крайне желательно, чтобы эталонный препарат содержал тот же радиоактивный изотоп, что и исследуемый, или по крайней мере обладал бы излучением того же вида и близкой энергии.

По результатам измерений активности эталона и образца рассчитывают абсолютную активность образца:

$$A = \frac{A_{э\tau} I}{I_{э\tau}} = \frac{I}{K},$$

где A — абсолютная активность препарата в распадах в единицу времени;

$A_{э\tau}$ — абсолютная активность эталона в распадах в единицу времени;

I — скорость счета от препарата в импульсах в единицу времени;

$I_{\text{эт}}$ — скорость счета от эталона в импульсах в единицу времени;

$K = \frac{I_{\text{эт}}}{A_{\text{эт}}}$ — эффективность установки в *имп/расп.*

Косвенный метод измерения абсолютной активности, подобно относительному методу, не требует ввода каких-либо специальных поправок в результат измерений. Учет поправок на фон и на радиоактивный распад производится, как указывалось выше.

Для измерения абсолютной активности эталонов при их приготовлении, а также для получения более точной величины абсолютной активности используют прямой метод измерения с применением специальной аппаратуры (4 π -счетчики).

В некоторых работах с радиоактивными индикаторами измерения, происходящие в изучаемой системе или ее частях, удобнее характеризовать не общей, а удельной активностью вещества. Под удельной активностью вещества понимают отношение его общей активности к массе (объему) или, что то же самое, отношение активности измеряемого препарата к его массе (объему), т. е.

$$A_{\text{уд}} = \frac{A}{m} \text{ расп/мин} \cdot \text{г (кюри/г)}$$

или

$$A_{\text{уд}} = \frac{A}{V} \text{ расп/мин} \cdot \text{мл (кюри/мл)}.$$

При любых методах измерения скорости счета от препарата необходимо учитывать статистическую точность измерения, обусловливаемую флуктуациями интенсивности излучения препарата и величины фона.

Теория погрешностей приводит к следующему выражению для среднего квадратического, или стандартного, отклонения Δ , учитывающего оба фактора:

$$\Delta = \pm \sqrt{\frac{I_{\text{п+ф}}}{t_{\text{п+ф}}} + \frac{I_{\text{ф}}}{t_{\text{ф}}}},$$

где $I_{\text{п+ф}}$ — суммарная скорость счета от препарата и фона;

$I_{\text{ф}}$ — скорость счета фона;

$t_{\text{п+ф}}$ — продолжительность измерения активности препарата;

$t_{\text{ф}}$ — продолжительность измерения фона.

В окончательном виде скорость счета от препарата определяют по формулам:

$$I = (I_{\text{п+ф}} - I_{\text{ф}}) \pm \sqrt{\frac{I_{\text{п+ф}}}{t_{\text{п+ф}}} - \frac{I_{\text{ф}}}{t_{\text{ф}}}}$$

$$I = (I_{п+ф} - I_{ф}) \pm \frac{\sqrt{\frac{I_{п+ф}}{t_{п+ф}} - \frac{I_{ф}}{t_{ф}}}}{I_{п+ф} - I_{ф}} \cdot 100\%.$$

Если при планировании эксперимента заранее задается необходимая статистическая точность измерений, весьма удобно пользоваться табл. 170, указывающей количество импульсов, фоновое и суммарное, которое должно быть отсчитано (при данном значении $\frac{I_{п+ф}}{I_{ф}}$, определяемом приблизительно) для обеспечения заданной точности счета. Часть таблицы, помещенная ниже ломаной линии, соответствует таким условиям счета, при которых значения фона могут не учитываться.

Таблица 170

$I_{п+ф}$ $I_{ф}$		Число импульсов, обеспечивающее заданную относительную статистическую точность измерений при величине стандартного отклонения в %									
		1		2		3		5		10	
		$N_{ф}$	$N_{п+ф}$	$N_{ф}$	$N_{п+ф}$	$N_{ф}$	$N_{п+ф}$	$N_{ф}$	$N_{п+ф}$	$N_{ф}$	$N_{п+ф}$
1,3		240000	350000	60000	90000	27000	40000	9500	14000	2400	3500
1,6		89000	163500	22000	41000	10000	18000	3600	6500	900	1600
1,7		47000	105000	12000	26000	5000	12000	2000	4000	470	1000
2,0		24000	68000	6000	17000	2700	7600	1000	2700	240	710
3,0		11500	46000	3000	11000	1300	5100	450	1800	115	450
5,0		2000	23000	500	5700	200	2600	80	900	20	230
10,0		500	16000	130	4000	60	1800	20	650	5	160
20,0		150	13000	40	3300	20	1500	6	540	1,5	130
50,0		34	11900	9	3000	4	1300	1,3	480	—	120
100,0		11	11200	3	2800	—	1200	—	450	—	112
∞		—	10000	—	2500	—	1100	—	400	—	100

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА С РАДИОАКТИВНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ [2, 3]

Эксперименты с радиоактивными индикаторами могут быть разделены на две группы: опыты, при которых необходимо учитывать химические свойства радиоактивных индикаторов, и опыты, при которых эти свойства роли не играют.

К первой группе относятся эксперименты, при которых атомы радиоактивного индикатора должны вступать в химические реакции либо с исследуемым объектом, либо в составе исследуемого объекта. Ко второй группе относятся эксперименты, при которых радиоактивный индикатор играет роль механической добавки.

Исследования с радиоактивными индикаторами проводятся в несколько этапов: выбор исходного радиоактивного вещества; приготовление радиоактивного индикатора; введение индикатора в исследуемую систему; проведение необходимых по условиям опыта операций с изучаемым объектом; отбор из исследуемого объекта проб, характеризующих протекающие в нем процессы; приготовление из этих проб препаратов; измерение активности препаратов; обработка полученных данных.

ВЫБОР ИЗОТОПА

При проведении работ первой группы выбор индикатора обусловлен, в первую очередь, химизмом изучаемого процесса. Однако следует по возможности избегать применения радиоактивных изотопов с коротким (менее нескольких дней) и чрезмерно большим (десятки тысяч лет и более) периодом полураспада.

Важными факторами являются вид и энергия излучения. Альфа-радиоактивные изотопы в качестве радиоактивных индикаторов не применяются в связи с низкой проникающей способностью альфа-частиц и связанными с этим трудностями их регистрации. Гамма-излучающие изотопы неудобны из-за малой эффективности обычно применяемых газовых счетчиков по отношению к гамма-излучению и в связи с трудностями защиты от гамма-лучей. Наиболее удобными являются чистые бета-излучатели средних и высоких энергий. Однако число таких изотопов весьма ограничено.

Таблица 171

Изотопы	Массовое число	Период полураспада	Вид излучения	Энергия верхней границы бета-спектра в Мэв	Энергия гамма-излучения в Мэв
Тритий	3	12,46 г	β	0,0179	—
Углерод	14	5568 лет	β	0,155	—
Натрий	24	15,1 ч	β, γ	1,390	1,368
Фосфор	32	14,3 дня	β	1,701	—
Сера	35	87,09 дня	β	0,169	—
Калий	42	12,4 ч	β, γ	2,04	1,51
Кальций	45	152 дня	β	0,254	—
Железо	59	45,1 дня	β, γ	{ 0,26 0,46	{ 1,3 1,1
Кобальт	60	5,3 г	β, γ	0,318	{ 1,17 1,33
Медь	64	12,8 ч	β, γ	0,657	0,511
Бром	82	36 ч	β, γ	0,465	{ 0,547 0,787 1,35
Стронций	89	53,0 дня	β	1,463	—
Йод	131	8,04 дня	β, γ	{ 0,33 0,61	{ 0,36 0,64

Если радиоактивный изотоп, выбранный в качестве индикатора, испускает бета-и гамма-лучи, измерения выполняют счетчиками для бета-излучения, так как эффективность счетчиков Гейгера — Мюллера по бета-излучению значительно (для торцовых — в 100 раз) выше, чем по гамма-излучению.

При проведении работ второй группы часто применяют радиоактивный фосфор (P^{32}), являющийся чистым бета-излучателем с периодом полураспада 14,3 дня и энергией излучения 1,7 Мэв. Применение радиостронция, также являющегося чистым бета-излучателем, менее желательно ввиду его высокой радиотоксичности.

В табл. 171 даны характеристики наиболее часто применяемых в практике радиоизотопов.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ И ВВЕДЕНИЕ ИХ В ИССЛЕДУЕМЫЕ СИСТЕМЫ

Приготовлению радиоактивных индикаторов должен предшествовать расчет активности, которая при введении в исследуемую систему и равномерном в ней распределении обеспечит требуемую точность измерения препарата в течение практически приемлемого времени. Эта активность может быть ориентировочно определена при помощи уравнения:

$$A_c = \frac{n I_{\phi} M k}{K m \mu \cdot 2,22 \cdot 10^9}, \quad (46)$$

где A_c — активность, вводимая в исследуемую систему в мккюри.

$n = \frac{I_{\pi+\phi}}{I_{\phi}}$ — (n обычно выбирают от 1 до 5. Без особой необходимости не рекомендуется выходить за эти границы);

M — масса всей системы, в которой распределяется радиоактивный индикатор, в г;

$k = e^{-\frac{0,693t}{T}}$ — поправка на радиоактивный распад (t — продолжительность проведения эксперимента);

K — эффективность счетной установки в *имп/расп*;

m — масса измеряемого препарата в г;

μ — предполагаемый коэффициент выведения радиоактивных веществ в ходе эксперимента (коэффициент потерь);

$2,22 \cdot 10^9$ — коэффициент перевода активности из *расп/мин* в мккюри;

Если радиоактивный индикатор поставляется в виде раствора, то необходимый коэффициент разбавления (q) можно рассчитать по формуле

$$q = \frac{A_c}{p \cdot A_{уд}},$$

где $A_{уд}$ — паспортная удельная активность исходного раствора к моменту его применения;

p — количество вводимого в систему радиоактивного раствора в *мл*.

Если радиоактивным индикатором должно служить меченое соединение, не изготавливаемое промышленностью, такой индикатор готовят в лаборатории. Например, меченые радиоуглеродом C^{14} глицериды могут быть синтезированы на основе меченого глицерина или меченой в карбоксиле жирной кислоты и т. п. В этом случае рассчитывают необходимую активность синтезированного меченого соединения, вводимого в исследуемую систему, а затем, с учетом химического выхода реакции синтеза, — активность исходного меченого соединения.

Радиоактивные индикаторы для сыпучих продуктов приготавливают замачиванием образца исследуемого продукта в растворе радиоактивного вещества (чаще всего $NaH_2P^{32}O_4$). Соотношение активности исходного вещества и массы активируемого образца подбирают так, чтобы с учетом неизбежных потерь при активации получить необходимую величину удельной активности индикатора. После замачивания индикатор высушивают, растирают (при необходимости) до соответствующей степени дисперсности, дозируют и вводят в исследуемый объект.

Если изучаемый процесс связан с замачиванием продукта, описанный метод приготовления радиоактивного индикатора непригоден, так как активность будет вымываться из системы. В этом случае индикатор готовят тщательным смешиванием части материала с порошковым радиоактивным индикатором [4]. Материал добавляют небольшими порциями до получения необходимой удельной активности индикатора, после чего его дозируют и вводят в исследуемый объект.

В обоих случаях метки сыпучих веществ необходимую активность индикатора определяют с помощью уравнения (46).

ОТБОР ПРОБ

При отборе проб на промежуточных стадиях исследуемого процесса необходимо принимать специальные меры предосторожности, чтобы по возможности не нарушать его ход. Отбор пробы не должен сколько-нибудь существенно уменьшать объем изучаемой системы. Вместе с тем проба должна быть представительной и иметь такие размеры, чтобы из нее можно было приготовить 2—3 препарата для параллельных определений активности с достаточной статистической точностью.

Пробы жидких продуктов отбирают шприцем или механической пипеткой, сыпучих — специальными пробоотборниками, твердых — срезанием слоев необходимой толщины.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

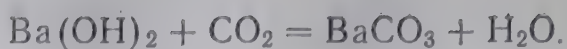
Выше указывалось, что все сравниваемые препараты должны обладать одинаковым самопоглощением. Этому требованию отвечает одинаковая поверхностная плотность препаратов в мг/см^2 . Существуют два стандартных метода приготовления препаратов, также отвечающие этому требованию: метод «бесконечно тонкого» и «бесконечно толстого» слоя.

Метод бесконечно тонкого слоя применяется как при относительных, так и при абсолютных измерениях активности. В частности, этим методом готовят эталонные препараты. Бесконечно тонким называется препарат со столь незначительной поверхностной плотностью, что эффектом поглощения в нем можно пренебречь. Так, например, поверхностная плотность бесконечно тонких препаратов радиоактивного фосфора P^{32} не должна превышать 20 мг/см^2 . Материал при этом должен быть равномерно распределен по всей поверхности стандартной подложки. Масса сравниваемых препаратов должна быть одинаковой. Этот метод обладает двумя существенными недостатками: толщина слоя для мягких излучателей (C^{14} , S^{35} , Ca^{45}) оказывается столь ничтожной ($1\text{--}2 \text{ мг/см}^2$), что препарат практически невозможно равномерно распределить на поверхности подложки. Кроме того, в ряде случаев активность такого препарата может оказаться столь низкой, что получение необходимой статистической точности измерений будет невозможно.

Метод бесконечно толстого слоя несколько менее точен и применяется, как правило, лишь при относительных измерениях. Его достоинство — простота приготовления препарата. Препарат наносят на стандартную подложку слоем толщиной, заведомо превышающей слой полного поглощения для излучения данной энергии (для P^{32} слой полного поглощения составляет $0,8 \text{ г/см}^2$, для C^{14} — 26 мг/см^2). Тогда дальнейшее увеличение толщины препарата уже не сказывается на скорости счета, а следовательно, такие препараты можно сравнивать между собой даже в том случае, когда они имеют разную массу.

Определенной спецификой отличается приготовление препаратов радиоуглерода C^{14} в виде $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$. Вещество, в котором необходимо измерить радиоактивность по углероду, часто представляет собой жидкость или газ, измерения же удобнее выполнять с твердыми равномерно распределенными по толщине препарата веществами. Поэтому для измерения радиоактивности жидкие, газообразные, а иногда и твердые органические соединения, содержащие C^{14} , сжигают до углекислого газа, который затем превращают в твердый карбонат бария.

Выделяющийся при сжигании углекислый газ собирают в микрогазометр и пропускают определенными порциями в насыщенный баритовую воду для получения осадка BaCO_3 по реакции



Полученный осадок фильтруют через фильтр-кассету (рис. 306) с внутренним диаметром прижимной втулки 13 мм, высушивают и затем, удалив прижимную гайку и втулку, измеряют активность осадка на счетной установке.

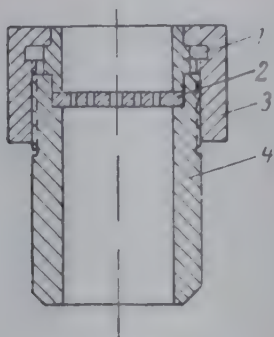


Рис. 306. Фильтр-кассета:

- 1 — втулка; 2 — сетка для бумажного фильтра; 3 — прижимная гайка; 4 — основание

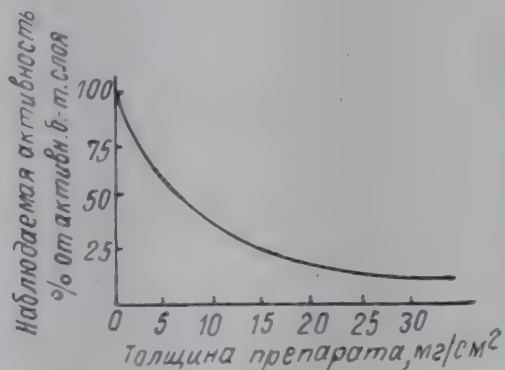


Рис. 307. Зависимость поправки на самопоглощение излучения C^{14} от толщины слоя препарата $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$

Для того чтобы получить осадок BaCO_3 определенной толщины, необходимо пропускать через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ угольный ангидрид в количествах, указанных в табл. 172.

Таблица 172

Толщина слоя BaCO_3 в мг/см^2	Требуемый объем CO_2 в см^3	Толщина слоя BaCO_3 в мг/см^2	Требуемый объем CO_2 в см^3
0,22	0,06	4,40	1,20
0,44	0,12	8,80	2,40
0,88	0,24	26,00	7,20
2,20	0,60		

Активность полученных таким образом препаратов углерода измеряют торцовыми счетчиками СИ-3Б (МСТ-18) с тонким слюдяным окном (поверхностная плотность слюды не более 3 мг/см^2). Если сравниваемые препараты имеют различную толщину, необходимо в измеренную активность вводить поправку на самопоглощение. Величину поправки находят при помощи графика (рис. 307), позволяющего привести результаты измерений к бесконечно тонкому слою. Например, при толщине слоя BaCO_3 , равной $2,5 \text{ мг/см}^2$, измеренная активность составляет 75% от измеренной в бесконечно тонком слое, при толщине 5 мг/см^2 — 57% и т. д.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

В химии и технологии жиров метод радиоактивных индикаторов целесообразно применять для исследования механизма реакций, количественного анализа и определения (в отдельных случаях) химических показателей жиров и их структурных компонентов, определения скорости и качества удаления загрязнений при помощи различных детергентов, изучения процессов фильтрования, перемешивания и диффузии, определения характера движения сыпучих и жидких продуктов в технологических машинах и транспортных механизмах и т. п.

Схемы экспериментов с использованием радиоактивных индикаторов весьма многообразны и всецело зависят от характера поставленной задачи и изобретательности экспериментатора [5]. Ниже приводится несколько примеров применения радиоактивных индикаторов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

Допустим, что соединения А и В, находящиеся в зоне реакции, содержат общий элемент. При последующих химических превращениях образуется соединение С, включающее тот же элемент. Требуется выяснить, какой из исходных компонентов и в каком количестве принимает участие в образовании соединения С.

Для решения поставленного вопроса одно из исходных соединений, допустим А, метят радиоизотопом по общему элементу и проводят реакцию. Если образующееся соединение С нерадиоактивно, это означает, что в его образовании участвует лишь соединение В. Если удельная активность соединения С выражается уравнением

$$A_{\text{уд.С}} = \frac{n_{\text{С}}}{n_{\text{А}}} \frac{m_{\text{А}}}{m_{\text{С}}} A_{\text{уд.А}}, \quad (47)$$

где $n_{\text{А}}$ и $n_{\text{С}}$ — коэффициенты уравнения реакции;
 $m_{\text{А}}$ и $m_{\text{С}}$ — молекулярные веса соединений А и С;
 $A_{\text{уд.А}}$ и $A_{\text{уд.С}}$ — удельные активности соединений А и С,

то соединение В не участвует в его образовании.

Наконец, неравенство

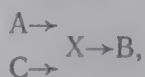
$$A_{\text{уд.С}} < \frac{n_{\text{С}}}{n_{\text{А}}} \frac{m_{\text{А}}}{m_{\text{С}}} A_{\text{уд.А}} \quad (48)$$

указывает на реакцию с участием обоих исходных соединений.

Особенно перспективным в области изучения механизма реакций является кинетический метод меченых атомов [6, 7], сущность которого заключается в следующем.

Пусть исследуется сложная химическая реакция $A \rightarrow B$. Предполагается, что из исходного вещества A образуется некоторое промежуточное вещество X , в свою очередь превращающееся в конечный продукт B ($A \rightarrow X \rightarrow B$). Для проверки сделанного предположения в реагирующую смесь добавляют небольшое количество вещества X , меченого радиоактивным изотопом. Если вещество A действительно является предшественником X , то с течением времени удельная активность вещества X будет уменьшаться вследствие непрерывного образования немеченого продукта X . Если по мере протекания реакции следить за накоплением промежуточного вещества и одновременно измерять удельные радиоактивности веществ X и B , то можно установить, образуется ли продукт B только из вещества X . Зависимость удельных радиоактивностей X и B от времени в этом случае должна быть совершенно определенной (рис. 308, а). Если вещество X совсем не образуется из A , его удельная радиоактивность должна оставаться постоянной во всем диапазоне времен реакции.

Если исследуется вероятность образования промежуточного продукта X из двух веществ по схеме



то в реакционный объем вводят в начале реакции меченое вещество C и небольшое количество немеченого вещества X . Предполагаемая схема верна лишь в том случае, если кривые изменения удельных радиоактивностей веществ C и X во времени не пересекаются, как это показано на рис. 308, б.

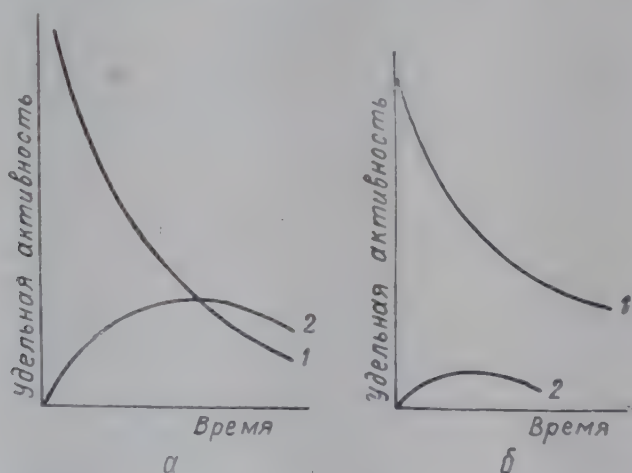


Рис. 308. Изменение удельных радиоактивностей:
а — продукта X (кривая 1) и продукта B (кривая 2) в случае реакции $A \rightarrow X \rightarrow B$; б — вещества C (кривая 1) и продукта X

(кривая 2) в случае реакции $\begin{array}{l} A \rightarrow \\ C \rightarrow \end{array} X \rightarrow B,$

Таким образом, по изменению удельных радиоактивностей продукта X и исходного вещества C можно при помощи изотоп-

ного кинетического метода установить, получается ли X из одного вещества или из нескольких. Этот метод позволяет также количественно определить скорость образования и расходования промежуточного продукта X во время реакции.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО РАЗВЕДЕНИЯ

Метод изотопного разведения предназначен для определения количества того или иного вещества, находящегося в сложной смеси, когда полное выделение его затруднительно или невозможно. Если к смеси добавить некоторое количество радиоактивного изотопа в форме анализируемого соединения, то по измеренному содержанию радиоактивной добавки в небольшой части выделенного чистого вещества можно определить содержание последнего в исходной смеси.

Пусть навеска m радиоактивной добавки с удельной активностью $A_{уд.1}$ внесена в исследуемую смесь. Выделенная из этой смеси часть искомого вещества будет иметь удельную активность $A_{уд.2}$, меньшую чем $A_{уд.1}$, благодаря разбавлению неактивным веществом. Удельные активности $A_{уд.1}$ и $A_{уд.2}$ связаны соотношением

$$mA_{уд.1} = (m + x)A_{уд.2}, \quad (49)$$

где x — количество определяемого вещества в смеси.

Практической иллюстрацией сказанного является количественное определение насыщенных триглицеридов в жире методом изотопного разведения [8].

К навеске анализируемого жира добавляют 1% меченого радиоуглеродом C^{14} трипальмитина, синтезированного на основе меченой C^{14} пальмитиновой кислоты. Смесь растворяют в 10 объемах высушенного ацетона и выдерживают при 8° в течение 8 ч. Кристаллы отфильтровывают, промывают холодным ацетоном (8°), снова растворяют в пяти объемах ацетона и выдерживают 2 ч при 25°. Кристаллизацию при 25° повторяют трижды. Выделенные насыщенные триглицериды освобождают от ацетона.

Непосредственным измерением (без перевода в $BaCO_3$) определяют удельную активность исходного меченого трипальмитина и выделенных насыщенных триглицеридов; далее определяют полное число последних. Так как полное число выделенной фракции, как правило, не превышает 1,5, все ненасыщенные триглицериды этой фракции могут быть отнесены к дипальмитооленину.

Процентное содержание насыщенных триглицеридов в жире определяют по формуле

$$X = \frac{m \left(\frac{A_{уд.1}}{A_{уд.2}} - 1 \right) - m_0}{P} \cdot 100, \quad (50)$$

где X — количество насыщенных триглицеридов в анализируемом жире в %;

m — навеска меченого трипальмитина;

m_0 — содержание ненасыщенных триглицеридов в пересчете на дипальмитолеин в навеске анализируемого жира;

P — навеска анализируемого жира;

$A_{уд.1}$ — удельная активность меченого трипальмитина;

$A_{уд.2}$ — удельная активность выделенных насыщенных триглицеридов.

Уравнения (47—50) позволяют использовать при решении соответствующих задач относительный метод измерения. При одинаковых условиях измерения активности препаратов значения удельной активности ($A_{уд}$) в указанных уравнениях могут быть заменены скоростями счета от препаратов (1).

РАДИОХРОМАТОГРАФИЯ

Применение радиоактивных изотопов существенно расширяет возможности метода разделения близких по свойствам веществ методом хроматографирования на бумаге (стр. 217), исключает необходимость использования избирательных реактивов, дающих окрашенные соединения, повышает чувствительность и точность определений. Введение радиоактивного радикала в исследуемые соединения для целей количественной хроматографии должно удовлетворять следующим условиям:

а) реакция с радиоактивным соединением должна идти количественно со всеми исследуемыми компонентами смеси в мягких условиях синтеза;

б) по окончании синтеза система должна легко освобождаться от излишка радиоактивного соединения и возможных побочных продуктов синтеза.

Простейшим методом регистрации радиохроматограмм является радиоавтографирование [9], основанное на фотографическом действии ядерных излучений. Рентгеновская пленка поджимается к высушенной хроматограмме и экспонируется в течение времени, подбираемого опытным путем. Обработка рентгеновской пленки производится обычным способом (стр. 652). Проявленная пленка фотометрируется (стр. 382).

При наличии радиометрической аппаратуры хроматограмму разрезают на отдельные отрезки длиной 1 см и измеряют активность каждого отрезка на торцовом счетчике, помещая препарат на специальный держатель. Если позволяет защитное устройство, хроматограмму, не разрезая, передвигают под окошком счетчика и измеряют активность каждого сантиметра вдоль длины полоски. При измерениях относительное статистическое отклонение не должно превышать 3%. Далее строят график зависимости активности от расстояния от линии старта.

В обоих случаях (радиоавтография, радиометрия) площади, ограниченные кривыми, соответствующими отдельным компонентам, характеризуют их количественное содержание в смеси.

В качестве примера приводится метод разделения и количественного определения высших жирных кислот растительных масел в виде метиловых эфиров, меченых C^{14} по метильной группе, в обращеннофазовой хроматографической системе [10]. Введение метильных групп позволяет разделять «критические пары» высших жирных кислот.

Смесь жирных кислот метилируется радиоактивным диазометаном $C^{14}H_2N_2$:



Полученную таким образом смесь метиловых эфиров наносят микропипеткой на гидрофобизированную вазелином хроматографическую бумагу и помещают полоски бумаги в камеру для нисходящей хроматографии (стр. 218). Параллельно проводят хроматографирование меченых метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот, что дает возможность идентифицировать жирные кислоты в анализируемой пробе. В качестве растворителей могут быть использованы следующие системы: уксусная кислота — ацетон (3:1); метанол — ацетон (2:1 и 3:1) и этанол — ацетон (2:1). Разделение производят при комнатной температуре в течение 16—36 ч.

Анализ хроматограмм производится, как указывалось, методами радиоавтографии или радиометрии. Участки, ограниченные кривыми, соответствующими отдельным компонентам смеси, планиметрируют и процентное содержание каждой кислоты в смеси определяют по формуле

$$K_x = \frac{S_x M_x}{S_1 M_1 + S_2 M_2 + \dots S_n M_n} \cdot 100,$$

где K_x — процентное содержание компонента X в смеси;
 $S_1, S_2, \dots S_n$ — площади, ограниченные кривыми, отвечающими отдельным компонентам смеси;
 $M_1, M_2, \dots M_n$ — молекулярные веса компонентов смеси.

РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Одним из методов количественного анализа с помощью радиоактивных индикаторов является радиометрическое титрование. Оно может быть применено в том случае, если для определяемого элемента можно получить труднорастворимый осадок и подобрать подходящий радиоактивный индикатор. Реакция, используемая в этом методе, может быть изображена следующей схемой:



Возможны три случая:

1) Если вещество $(A^*B)^1$ радиоактивно, а прибавляемый реагент (CD) неактивен, тогда в процессе титрования активность раствора будет уменьшаться благодаря удалению активного вещества (A^*) из раствора осаждением. После эквивалентной точки значение активности становится постоянным и практически равным нулю, так как оно определяется только растворимостью осадка (рис. 309, кривая 1);

2) Когда AB неактивно, а CD^* радиоактивно, активность раствора в начале опыта постоянна и незначительна, так как зависит только от величины растворимости соединения AD^* . После

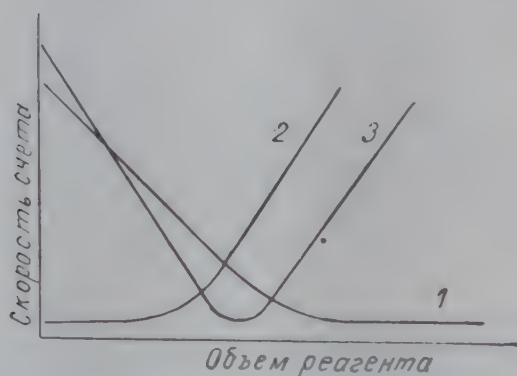


Рис. 309. Кривые радиометрического титрования

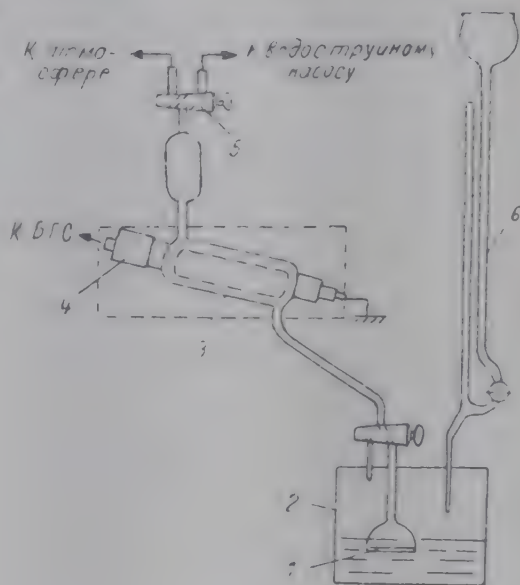


Рис. 310. Схема прибора для радиометрического титрования:

1 — бумажный фильтр; 2 — сосуд; 3 — кольцевой сосуд; 4 — цилиндрический счетчик; 5 — двухходовой кран; 6 — бюретка

эквивалентной точки радиоактивность возрастает по мере дальнейшего прибавления реагента (рис. 309, кривая 2);

3) Если радиоактивны оба вещества, A^*B и CD^* , активность раствора сначала уменьшается до эквивалентной точки, а затем возрастает (рис. 309, кривая 3).

На рис. 310 изображена схема прибора для радиометрического титрования.

Анализируемую жидкость помещают в сосуд 2, а реагент для титрования — в бюретку 6. Реагент вносят в сосуд определенными порциями. После прибавления каждой порции жидкость тщательно перемешивают и засасывают через бумажный фильтр 1 с помощью водоструйного насоса в двухстенный (расстояние между стенками 3—5 мм) кольцевой сосуд 3, надетый на цилиндрический счетчик 4. При измерении бета-излучения с максимальной энергией от 1 Мэв и выше толщина внутренней стенки кольцевого сосуда не должна превышать 0,6—0,8 мм. При пере-

¹ Символом * обозначается радиоактивный элемент.

ключении двухходового крана 5 на атмосферу жидкость свободно стекает из сосуда в стакан.

Кольцевой сосуд со счетчиком помещают в свинцовый домик для снижения фона. Точность метода зависит от растворимости осадка и составляет около $\pm 2\%$.

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДНОГО ЧИСЛА ЖИРОВ [11]

Метод применяется при анализе микроколичеств жиров и масел. Реагентом служит йодмонобромид $J^{131}Br$, синтезируемый на основе йодистого натрия, меченого по йоду (NaJ^{131}). Для приготовления реагента в мерной колбе на 10 мл испаряют досуха 0,1 мл раствора NaJ^{131} с удельной активностью 0,5 – 1 мккюри/мл, после чего туда же в качестве носителя добавляют 0,15 г высушенного NaJ . Далее колбу наполняют до метки 0,2 н. раствором Br_2 в высушенном метиловом спирте. Полученный таким образом раствор $J^{131}Br$ в метиловом спирте является абсолютно сухим и не содержит свободного брома.

Анализируемый жир готовят в виде 2%-ного раствора в гептане, при помощи ультрамикропипетки наносят 0,001 мл этого раствора на хроматографическую бумагу и испаряют растворитель. На бумаге остается пятно, содержащее приблизительно 20 мкг (гамм) жира. Пятно обрабатывают реагентом, добавляя его по каплям до тех пор, пока не прекратится обесцвечивание, обусловливаемое присоединением йода по месту двойных связей. Через несколько минут приступают к удалению избытка реагента промыванием в течение 3—5 мин 10%-ным раствором этилового спирта в воде по хроматографической методике. Промывание повторяют дважды; слабо окрашенное в оранжевый цвет пятно продукта реакции вырезают и после просушивания измеряют его активность торцовым счетчиком.

Йодное число определяют по эталонному графику, связывающему йодное число с измеренной активностью в *имп/мин*. В качестве эталона используют несколько образцов жира с известными йодными числами, различными по значению. Их наносят на бумагу в количестве 20 и 40 γ и подвергают обработке $J^{131}Br$ в соответствии с описанной методикой. По данным измерений строят график.

При радиометрическом определении йодного числа жирных кислот во избежание вымывания их из бумаги метиловым спиртом реагента жирные кислоты предварительно переводят в медные мыла, обрабатывая 5%-ным водным раствором ацетата меди. После удаления избытка ацетата меди непродолжительным промыванием водой и просушивания теплым воздухом производят определение йодного числа, как указано выше.

ОЦЕНКА МОЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ДЕТЕРГЕНТОВ

Наиболее точным, объективным и чувствительным методом оценки моющей способности различных детергентов является метод радиоактивных индикаторов. Этот метод характеризуется строгой линейностью отсчета во всем интервале загрязнений, позволяет воспроизводить естественные загрязнения без изменения их физических и химических свойств, не ограничиваться цветом исследуемой ткани или характером поверхности.

Исследование моющей способности детергентов по методу измельченной ткани [12]

Ткань измельчают на кусочки размером менее 1 мм и выдерживают при стандартных условиях (температура, влажность), после чего обрабатывают раствором загрязняющей композиции в уайт-спирите. В качестве загрязнения используют сажу с добавками меченых по радиоуглероду C^{14} жирных кислот, спиртов, глицеридов и углеводов, так как естественное загрязнение одежды включает все эти соединения.

После испарения уайт-спирита загрязненная тканевая масса выдерживается при 40° в течение 20 ч. Затем 1.5 г этой массы отмывают с использованием исследуемых детергентов в лабораторных машинах при стандартных условиях (см. т. 4, стр. 260). По окончании стирки массу фильтруют через бумажный фильтр на воронке Бюхнера и прессуют в галеты. Для лучшего склеивания тканевой массы применяют небольшое количество раствора поливинила в спирте. Подобные же брикеты изготавливают из загрязненной ткани, предварительно замоченной в воде и отфильтрованной.

Активность галет измеряют торцевым счетчиком МСТ-18 в строго идентичных условиях. Отношение активности (в *имп/мин*) галеты из отмытой тканевой массы к активности галеты из загрязненной ткани характеризует моющее действие исследуемого детергента.

Скорость удаления загрязнения определяют анализом проб, отбираемых через определенные промежутки времени.

Исследование моющей способности детергентов для мытья металлической молочной тары [13]

Моделью объекта загрязнения служат диски из нержавеющей стали или другого материала (в зависимости от материала тары). В качестве загрязнения используют молоко, меченое радиоактивным кальцием (Ca^{45}) методом ионного обмена. Раствор (1 мл) меченого по кальцию хлористого кальция ($Ca^{45}Cl_2$) с удельной активностью 0.05 *мк/мл* добавляют к 40 мл молока и выдерживают 10 мин. Благодаря ионному обмену Ca^{45} замещает стабильный изотоп кальция, содержащийся в молоке. Затем диски по-

гружают в молоко и выдерживают на водяной бане в течение необходимого времени при температуре пастеризации.

Извлеченные из молока по окончании пастеризации диски тщательно споласкивают дистиллированной водой для удаления избытка молока, содержащего не вошедшую в реакцию ионного обмена часть $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$. Диски сохнут в течение 10-12 ч, после чего их активность измеряют торцовым счетчиком (Ca^{45} обладает мягким бета-излучением с $E_{\text{макс}} = 0,25 \text{ Мэв}$). Далее диски моют с применением исследуемых детергентов, вновь споласкивают дистиллированной водой, сушат теплым воздухом и вновь измеряют активность.

Отношение активности (в *имп/мин*) мытого диска к активности того же диска, измеренной до мытья, характеризует моющее действие исследуемого детергента.

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ [5, 14, 15, 16]

Радиоактивационный метод анализа основан на возможности обнаружения тех или иных элементов в изучаемом образце посредством образования их искусственнорадиоактивных изотопов. Этим методом можно определять ничтожные количества элемента, менее $10^{-5}\%$.

Активацию элементов производят чаще всего медленными (тепловыми) нейтронами, вызывающими ядерную реакцию типа $X(n, \gamma)X^*$, заключающуюся в захвате нейтрона атомным ядром с испусканием γ -кванта и образованием радиоактивного изотопа активируемого элемента.

Для активации чаще всего используют урановые реакторы, плотность нейтронного потока в которых обеспечивает высокую чувствительность анализа.

Использование для измерения наведенной в образце активности сцинтилляционных γ -спектрометров в сочетании с многоканальными амплитудными анализаторами позволяет быстро идентифицировать активированные элементы и определять их содержание в смеси без предварительного ее разделения.

Содержание исследуемого элемента может быть определено абсолютным и относительным методами.

При абсолютных измерениях вес исследуемого элемента (m) в граммах определяется по формуле

$$m = \frac{a A}{L f \sigma (1 - e^{-0,693t/T}) e^{-0,693\tau/T}},$$

где a — абсолютная активность образца, обусловленная распадом образовавшегося изотопа, в *расп/сек*;

A — атомный вес определяемого элемента;

L — число Авогадро равное $6,02 \times 10^{23}$;

f — поток бомбардирующих частиц на 1 см^2 площади мишени в 1 сек ;

σ — сечение захвата рассматриваемой ядерной реакции (воображаемая площадка сечения атомного ядра, попав на которую нейтрон вызывает в атоме ядерную реакцию) в см^2 ;

Θ — концентрация активирующегося изотопа в естественной смеси изотопов данного элемента;

t — продолжительность облучения образца;

T — период полураспада радиоактивного изотопа;

τ — время, прошедшее между окончанием активации образца и началом измерения радиоактивности изотопа.

Точность абсолютного метода анализа невысока, так как необходимые для расчета величины — абсолютная радиоактивность изотопа, поток бомбардирующих частиц и сечение ядерной реакции — определяются с небольшой точностью. Гораздо чаще применяется сравнительный (относительный) метод анализа, который значительно точнее абсолютного и может быть использован для решения многих аналитических задач. Сущность этого метода состоит в следующем: исследуемое вещество, взятое в определенном количестве, и эталоны, содержащие известные количества определяемых элементов, подвергают активации в идентичных условиях.

Вес исследуемого элемента вычисляют по формуле

$$m_x = \frac{I_x}{I_3} m_3,$$

где m_x — искомое содержание определяемого элемента в г;

I_x — радиоактивность определяемого элемента в имп/сек ;

m_3 — вес определяемого элемента в эталоне в г;

I_3 — радиоактивность определяемого элемента в эталоне в имп/сек .

Ниже приводятся данные, характеризующие чувствительность определения различных элементов методом активационного анализа при навеске исследуемого образца 1 г, плотности нейтронного потока 2×10^{13} нейтр/см²·сек и продолжительности активации в течение месяца — для долгоживущих изотопов и в течение времени, обеспечивающего наступление радиоактивного равновесия, — для короткоживущих.

Чувствительность в %	Определяемый элемент
От 10^{-5} до 10^{-6}	Si, S, Ca, Fe, Se, Zr, Xe, Tl, Bi
От 10^{-6} до 10^{-7}	K, Ni, Zn, Ge, Kr, Rb, Mo, Ru, Ag, Cd, Sn, Te, Ba, Pt, Hg, Ce, Nd
От 10^{-7} до 10^{-8}	Na, P, Cl, Ar, Cr, Co, Ga, Br, Sr, Y, Pd, Sb, I, Cs, Hf, Ta, Os, Gd, Er, Th, U
От 10^{-8} до 10^{-10}	Cs, Mn, Cu, As, In, La, W, Re, Ir, Au, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu

В химии липидов метод радиоактивационного анализа применяется для точного количественного определения микроэлементов в растительных маслах [16]. Навеска масла 25—50 г озольется в

тиглях из кварца или пирекса обычным способом. Зольный препарат запаивается в стеклянные или полиэтиленовые ампулы и в алюминиевых защитных пеналах направляется на облучение в централизованном порядке. Длительность облучения выбирается в зависимости от скорости распада радиоактивных изотопов определяемых элементов.

Содержание микроэлементов в зольном препарате определяется, как указано выше, при помощи γ -спектрометра в сочетании с амплитудным анализатором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Санитарные правила работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. М., Госатомиздат, 1960.
2. Перцовский Е. С., Шубин А. С. Применение атомной энергии в пищевой промышленности. М., «Пищевая промышленность», 1964.
3. Спицын В. И. [и др.]. Методы работы с применением радиоактивных индикаторов. М., Изд-во АН СССР, 1955.
4. Фальк Е. Ю. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 26, Л., ВНИИЖ, 1967.
5. Брода Э. и Шенфельд Т. Применение радиоактивных изотопов в технике. М., Физматгиз, 1959.
6. Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 28, 1954, стр. 1235.
7. Нейман М. Б., Луковников Л. Ф. В сб. «Цепные реакции окисления углеводов в газовой фазе». Изд-во АН СССР, 1955.
8. Reiser R., Dieckert J. W. J. Amer. Oil Chem. Soc., XXXI, 1954, 12, 625.
9. Верховская И. Н. [и др.]. Метод меченых атомов в биологии. Изд-во МГУ, 1955.
10. Смирнов Б. П., Попова Р. А., Нисканен Р. А. Биохимия, 25, вып. 2, 1960, стр. 368.
11. Kaufmann H. P. Fette-Seifen, 53, 1951, № 5, 253.
12. Wagg R. E., Britt C. J. Perf. and Essent. Oil Res., 50, 1959, № 7, 609.
13. Firsching F. H., Everson H. E. J. Amer. Oil Chem. Soc., XXXIV, 1957, 11, 547.
14. Михеева Л. М., Михеев И. Б. Радиоактивные изотопы в аналитической химии. М., Госатомиздат, 1961.
15. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В. Изотопы и излучения в химии, изд. АН СССР, 1958, стр. 141.
16. Шильман Л. З. Изучение сравнительной стойкости к окислению некоторых растительных масел при гидротермическом воздействии. Автореферат канд. диссертации, М., 1967.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ОБЩИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЖИРОВ
И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ ВЕЩЕСТВ

I. ОТБОР ПРОБ МАСЕЛ И ЖИРОВ

Отбор представительных проб масел и жиров производят в соответствии с принципами, изложенными выше (стр. 161), так как масла и жиры могут быть неоднородными (вследствие присутствия воды, механических примесей, кристаллизации глицеридов и т. п.) не только по длине потока (при перекачке по трубам), но и по толщине слоя (поток, цистерна, баки и т. д.). В силу указанных причин пробы масел и жиров следует отбирать по определенным правилам с применением соответствующих пробоотборников.

Ниже приводятся правила отбора проб и описание пробоотборников.

ОТБОР ПРОБ ПРИ КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА

При контроле производства пробы отбирают из трубопроводов при перекачке масла из малых и больших емкостей.

Отбор проб из трубопроводов

Элементарные пробы отбирают непрерывно и равномерно в течение всего времени подачи масла. Для непрерывного отбора элементарных проб при перекачке масла насосом в вертикальной части трубы (непосредственно за насосом) устанавливают штуцерный пробоотборник (рис. 311), который состоит из пробкового крана с диаметром просвета 12,5 мм и навинченной на него насадки¹ (рис. 312), имеющей отверстие необходимого диаметра [1]. Штуцерная насадка при полностью открытом кране исключает

¹ Рекомендуются иметь на заводах набор насадок с диаметром отверстия от 1 до 5 мм и применять их в зависимости от вида продукции (масло, саломас, олифа и т. п.).

необходимость корректировки струи. Для турбулизации потока непосредственно за краном пробоотборника устанавливают пластинку — турбулизатор 3 (см. рис. 311).

Пробу отводят в чистую сухую емкость, содержимое которой будет представлять генеральную (среднюю) пробу данной партии масла.

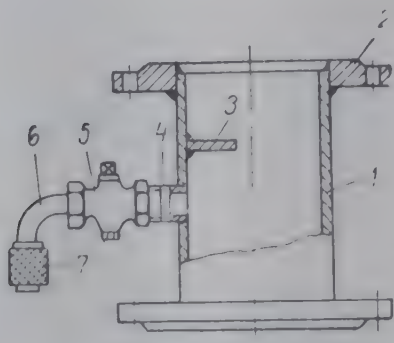


Рис. 311. Штуцерный пробоотборник:

1 — патрубок; 2 — фланец; 3 — турбулизатор; 4 — штуцер; 5 — пробковый кран; 6 — отвод; 7 — штуцерная насадка

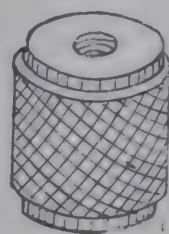


Рис. 312. Штуцерная насадка

Для выделения лабораторной пробы пользуются делителем ВНИИЖ-9 (рис. 313). Делитель состоит из цилиндрического резервуара 4 емкостью 16 л, отсекающей трубки 3, спускного крана 6 и подставки-штатива 1.

Для выделения лабораторной пробы устанавливают вертикально ось делителя при помощи регулирующих винтов, вынимают отсекающую трубку 3, снимают с делителя крышку 2, закрывают спускной кран и сливают в делитель предварительно хорошо перемешанную генеральную пробу. После этого закрывают делитель крышкой, вставляют и опускают отсекающую трубку, плотно прижимая ее к прокладке в днище поворотом гайки. Выделенную лабораторную пробу при помощи спускного крана сливают в плотно закрывающийся сосуд. Оставшееся в делителе, масло возвращают в производство.

После каждого отбора пробы все детали делителя промывают и высушивают.

При отгрузке и приемке масла генеральную пробу сокращают до лабораторной (до 1 л), затем делят ее пополам и разливают в две тщательно вымытые и высушенные бутылки с плотно пригнанными пробками. Одну бутылку передают на анализ, а другую пломбируют и хранят в темном сухом месте на случай арбитражного анализа в течение четырех декад. К бутылке с арбитражной пробой прикрепляют ярлык, на котором указывают наименование предприятия-поставщика, наименование получателя, номер транспортного документа, наименование масла

и сорта, дату и место отбора пробы, фамилии и подписи лиц, отбиравших пробу.

Для отбора из трубопроводов проб таких легко застывающих продуктов, как саломас, жирные кислоты и т. п., можно использовать штуцерный пробоотборник с делителем¹ (рис. 314). В этом случае штуцерный пробоотборник также устанавливают на вертикальном участке трубопровода за насосом. Перед отбором пробы закрывают кран 3 и открывают кран 1 штуцерного пробоотборника. Проба, отбираемая в течение всего времени перекачки

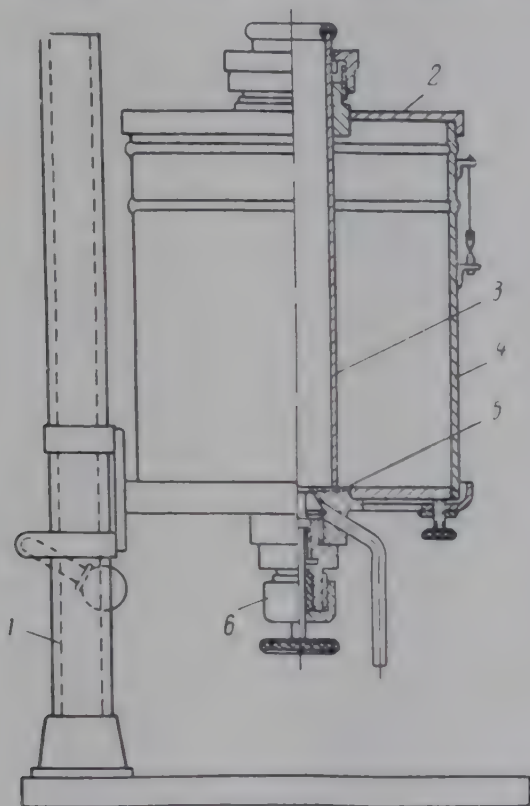


Рис. 313. Делитель ВНИИЖ-9:

1 — подставка-штатив; 2 — крышка;
3 — отсекающая трубка; 4 — цилиндрический резервуар; 5 — прокладка;
6 — спускной кран

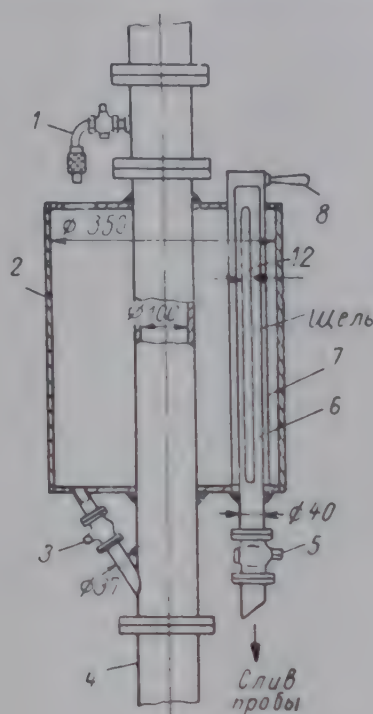


Рис. 314. Штуцерный пробоотборник с делителем:

1 — штуцерный пробоотборник; 2 — сборник; 3, 5 — краны; 4 — трубопровод от насоса; 6 — пробоотборник лабораторной пробы; 7 — наружная трубка; 8 — рукоятка

масла, собирается в сборнике 2, в котором установлена вертикальная трубка 6 (пробоотборник лабораторной пробы), имеющая по всей высоте щель шириной 12 мм. На трубку 6 надета трубка 7, плотно подогнанная по наружному диаметру трубки 6 и имеющая вертикальную щель. Перед наполнением сборника 2 трубку 7 поворачивают с помощью ручки таким образом, чтобы щель трубки 6 была перекрыта и масло в нее не поступало.

¹ Пробоотборник разработан на Ферганском МЖК Л. Я. Наабом и В. Ф. Давиденко.

По окончании перекачки масла поворотом ручки 8 совмещают щели трубок 6 и 7, при этом пробоотборник лабораторной пробы открывается и проба заполняет трубку 6. После этого щель опять перекрывают поворотом трубки 7. Затем открывают кран 5 и сливают отобранную пробу в специально приготовленную емкость с плотно закрывающейся крышкой. Содержимое сборника 2 сливают в трубопровод через кран 3 и производят продувку линии.

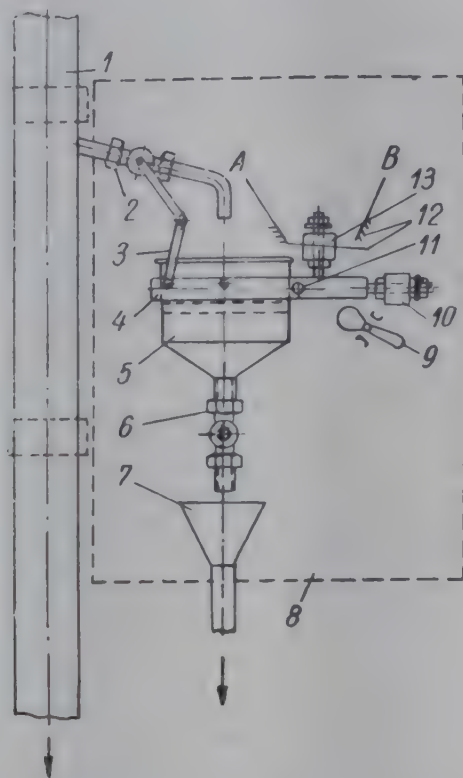


Рис. 315. Порционный автоматический пробоотборник Захарченко:

1 — трубопровод; 2 — пробковый кран; 3 — поводок; 4 — ко-
ромысло; 5 — емкость-бачок; 6 — кран; 7 — воронка с отвод-
ной трубкой; 8 — металлический кожух; 9 — арретир; 10 —
противовес; 11 — двухсторонняя шарикоподшипниковая опора;
12 — ограничительные упоры; 13 — гиря смещения центра тя-
жести

Выделение средней пробы при перекачке легкозастывающих продуктов не вызывает никаких осложнений при применении описанного пробоотборника в связи с тем, что горячая жидкость, проходя по трубопроводу 4, все время подогревает пробу в сборнике 2 и в пробоотборнике лабораторной пробы 6.

Для отбора масел из трубопровода можно также использовать порционный автоматический пробоотборник Захарченко (рис. 315).

Пробоотборник представляет собой пробковый кран 2, установленный в трубопроводе 1. Хвостовик пробки крана поводком 3

соединен с коромыслом 4, на одном плече которого расположена тарировочная емкость-бачок 5, на другом — тарировочный груз — противовес 10. Коромысло имеет смещенный центр тяжести 13 и базируется на двухсторонней шарикоподшипниковой опоре 11. Все детали пробоотборника для компактности заключены в металлический кожух 8, который хомутиком прикреплен к магистральной трубе. В металлическом кожухе также размещены воронка 7 с отводной трубкой и арретир 9. Для включения пробоотборника в работу необходимо опустить (поводком против часовой стрелки) арретир.

Для тарирования пробоотборника бачок 5 наполняют маслом (примерно 0,7 кг) и коромысло устанавливают в равновесие с помощью тарировочного груза 10 (гиря 13 в это время должна находиться в крайнем нижнем положении). Долив бачок маслом до общего веса 1 кг, поднимают гирю 13 в верхнее крайнее положение, придерживая при этом коромысло в положении А, т. е. прижатым к плоскости ограничительного упора 12. Затем коромысло вводят в положение В, в котором оно должно находиться также в равновесии. В бачок добавляют такое же количество масла, как вначале (примерно 0,7 кг), при этом коромысло должно вернуться в положение А. Введенное в работу тарированное коромысло под действием противовеса 10, опрокидываясь до положения В, поводком 3 открывает кран 2, и жидкость, находящаяся в трубе, моментально наполняет бачок 5. По достижении равновесия коромысло, опрокидываясь до положения А, поводком закрывает кран, и поступление жидкости в бачок прекращается.

Так как слив жидкости, отобранной от пробы, регулируется краном 6, то и производительность пробоотборника может быть отрегулирована на заданную величину (1 кг/ч и более) в зависимости от условий производства.

Для остановки пробоотборника необходимо лишь повернуть ручку арретира до упора по ходу часовой стрелки.

Отбор проб из малых емкостей (вертикально расположенных цилиндров и прямоугольных коробок)

Для отбора проб из емкостей, имеющих высоту не более 2 м, можно применять трубчатые пробоотборники, снабженные в нижней части герметически закрывающимися пробками или иными приспособлениями. Простейшим типом таких пробоотборников является тонкостенная железная, стальная или алюминиевая трубка (рис. 316) высотой до 2200 мм и диаметром 25 мм.

Нижний конец трубки имеет небольшое коническое расширение, в которое входит коническая пробка из дерева или другого материала, не реагирующего с маслом (высота пробки около 15 мм). Пробка насажена на металлический упругий прут, имеющий диаметр около 6 мм.

Для отбора пробы пробоотборник открывают, для чего пробку с помощью прута перемещают в нижнее крайнее положение (рукоятка упирается в трубку пробоотборника). Открытый пробо-

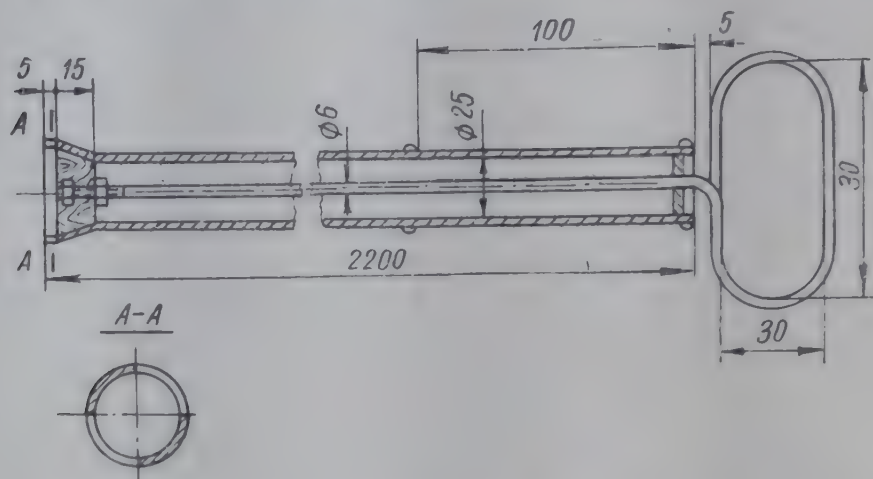


Рис. 316. Трубчатый пробоотборник ВНИИЖ-3 для отбора проб масел из мелкой тары (в закрытом виде)

отборник вводят в масло в вертикальном положении и медленно погружают до дна.

Масло через щели поступает в пробоотборник, который при погружении отсекает столб масла по всей высоте слоя. Когда нижний конец пробоотборника коснется дна тары, пробку при помощи прута приподнимают вверх и таким образом пробоотборник закрывают. Пробоотборник извлекают, дают стечь главной массе масла, находящегося на наружной поверхности трубки, и открывая пробоотборник, сливают пробу в чистую сухую посуду.

Отбор проб из маслохранилищ (вертикальных цилиндрических баков)

Элементарные пробы из баков отбирают зональными пробоотборниками по всей высоте слоя на одинаковом расстоянии. Первую пробу отбирают на глубине около 10 см от поверхности, последующие через каждые 30 см и последнюю — с самого дна хранилища.

Зональный пробоотборник для масла ВНИИЖ-5 (рис. 317) представляет собой стальной сосуд емкостью 500 мл. В верхней и нижней частях пробоотборника имеются два отверстия, герметически закрываемые клапанами. Нижнее отверстие в корпусе закрывается клапаном, представляющим собой одно целое со штоком, верхнее — клапаном, свободно скользящим по штоку и опирающимся на пружину штока. Оба клапана притерты по своим седлам. Коэффициент жесткости пружины рассчитан таким

образом, что нижний клапан прижимается с большей силой, чем верхний.

Диаметр верхнего отверстия значительно меньше диаметра нижнего, что позволяет легко и быстро разбирать и собирать пробоотборник. Пробоотборник удобен для мытья, так как крышка его легко вывинчивается из корпуса.

Чистый сухой пробоотборник в закрытом виде с помощью металлической цепочки, прикрепленной к верхнему концу штока, опускают в резервуар на необходимую глубину. При этом цепочка находится в натянутом состоянии и, следовательно, нижнее и верхнее отверстия пробоотборника закрыты клапанами. Вторая цепочка, соединенная со скобами корпуса, во время опускания пробоотборника поддерживается рукой в несколько ослабленном состоянии. После достижения необходимой глубины натяжение первой цепочки ослабляют, а второй — усиливают. При ослаблении первой цепочки клапаны под действием собственного веса опускаются и жидкость начинает поступать в пробоотборник, вытесняя из него воздух. После того как прекратится выделение пузырьков воздуха, что свидетельствует о полном заполнении емкости пробоотборника, вновь натягивают цепочку штока и ослабляют цепочку корпуса. В таком положении пробоотборник вновь закрыт и может быть извлечен из резервуара.

Отобранную элементарную пробу масла, как и все последующие, сливают в один общий бачок. Для выделения лабораторной пробы пользуются делителем ВНИИЖ-9.

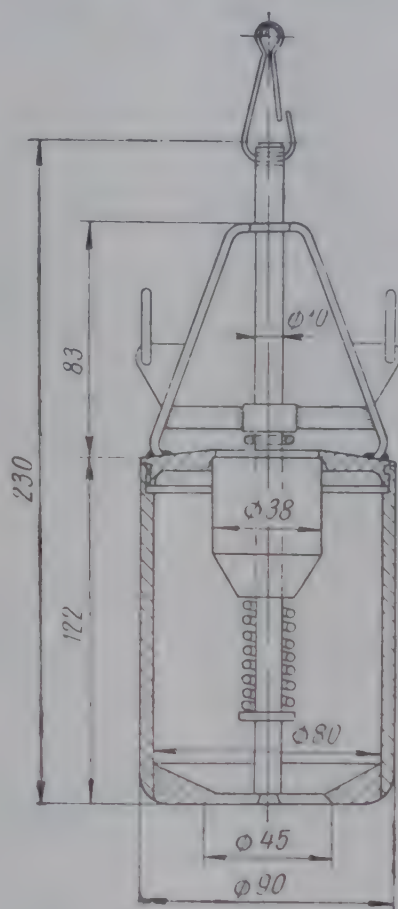


Рис. 317. Зональный пробоотборник ВНИИЖ-5

ОТБОР ПРОБ ПРИ ОТГРУЗКЕ С ЗАВОДА ИЛИ ПРИ ПРИЕМКЕ

При отгрузке масла с завода (или при приемке) пробы отбирают в зависимости от характера тары разными способами.

Отбор проб из мелкой тары (бочки, барабаны)

Из партии, подлежащей проверке, выделяют 10% мест, но не менее четырех мест. После перемешивания содержимого бараба-

нов и бочек катанием из каждого места отбирают трубчатым пробоотборником элементарные пробы. Для отбора проб из бочек и барабанов применяют малую модель трубчатого пробоотборника (см. рис. 316), имеющего длину около 1000 мм и внутренний диаметр 25 мм.

В зимнее время бочки с застывшим маслом или жиром перед отбором элементарных проб прогревают до полного перехода застывшего масла (жира) и замерзшей воды в жидкое состояние. При этом не допускают перегрева масла и попадания в него даже незначительных количеств воды. Тщательно смешанные элементарные пробы составляют генеральную пробу, представляющую данную партию масла.

Отбор проб жиров мазеобразной и твердой консистенции можно производить также без предварительного разогрева. В этих случаях пользуются щупом с применением столярного коловорота, который прикрепляется при помощи патрона с резьбой, или щупом, представляющим собой металлическую конусообразную трубку (никелированную или из нержавеющей стали) с прорезью по всей длине (рис. 318). Нижний конец этого щупа заострен, диаметр нижнего конца 21 мм, верхнего 25 мм, длина 310 мм. Сверху к трубке прикрепляется массивная устойчивая рукоятка.

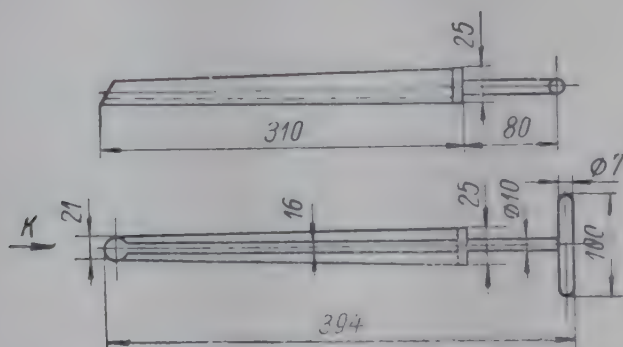


Рис. 318. Щуп для отбора проб жиров мазеобразной и твердой консистенции

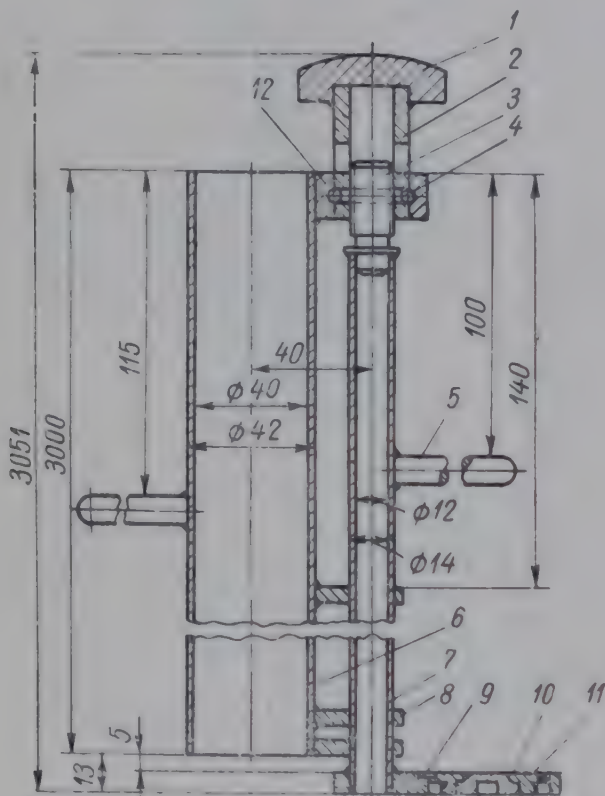
Элементарные пробы, входящие в состав генеральной, отбирают в количестве, пропорциональном весу нетто соответствующих мест.

Отбор проб из крупной тары (цистерны, танки наливных судов)

Элементарные пробы отбирают непрерывно и равномерно при погрузке и выгрузке масла из каждой цистерны в отдельности путем отведения части струи масла при помощи штуцерного пробоотборника в соответствии с указаниями, приведенными выше.

При отгрузке масла с завода допускается также сразу после заполнения цистерны маслом производить отбор пробы пробо-

отборником ВНИИЖ-5 (см. рис. 317). Для этого отбирают одну пробу из верхнего слоя на расстоянии 10 см от поверхности, три — из среднего и одну — со дна цистерны. Все пробы сливают в общую емкость, содержимое которой и является генеральной (средней) пробой.



1 — маховичок; 2 — втулка; 3 — хвостовик штока; 4 — упорное кольцо; 5 — рукоятка; 6 — труба; 7 — шток; 8 — направляющая нижняя; 9 — уплотняющая прокладка; 10 — пробка; 11 — клапан; 12 — направляющая верхняя

Шток 7 ходит в направляющих 8 и 12, приваренных к основной трубе пробоотборника. Клапан 11, укрепленный на нижнем

конце штока 7, закрыт резьбовой пробкой 10 и имеет на верхней плоскости уплотняющую прокладку 9 из мягкой кожи или резины. Клапан опускается или поднимается при вращении маховичка 1. При помощи рукоятки 5 клапан можно отвести в сторону или поставить на свое место под трубой 6.

Кран для разделки пробы (см. рис. 320) состоит из корпуса 4, ключа 3, корпуса сальника 9, сальниковой набивки 8, кольца 7, нажимной гайки 5 и маховичка 6.

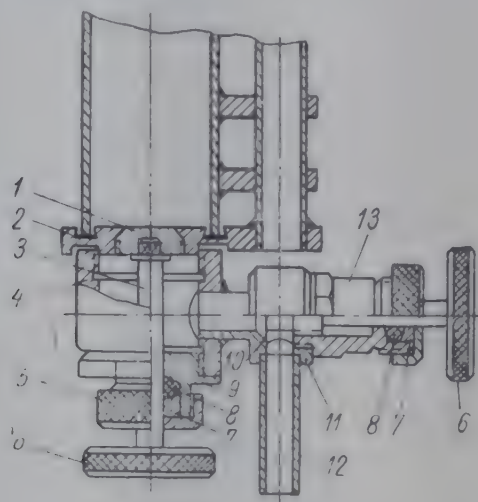


Рис. 320. Кран пробоотборника ВНИИЖ-6 для разделки пробы:

1 — пробка; 2 — клапан; 3 — ключ; 4 — корпус; 5 — нажимная гайка; 6 — маховичок; 7 — кольцо; 8 — сальниковая набивка; 9 — корпус сальника; 10 — клапан; 11 — корпус клапана; 12 — сливная труба; 13 — сальниковая втулка

В корпусе 4 крана вварен корпус 11 клапана, в котором находятся: клапан 10, сальниковая втулка 13, сальник 8, кольцо 7, нажимная гайка 5 и маховичок 6.

Пробы масла из железнодорожных цистерн отбирают пробоотборником ВНИИЖ-6 в следующем порядке. Вращением маховичка 1 (см. рис. 319) клапан 11 открывают до отказа и с помощью рукоятки 5 отводят в сторону. Пробоотборник в вертикальном положении медленно опускают в цистерну. По мере продвижения вниз он заполняется маслом. После достижения дна цистерны пробоотборник закрывают. Для этого с помощью рукоятки 5 устанавливают клапан под трубой и вращением маховичка 1 опускают трубу на клапан 11 до тех пор, пока она не упрется в его прокладку. Затем пробоотборник вынимают. При подъеме пробоотборника из цистерны основную массу масла удаляют с его поверхности с помощью свободно спускаемого вниз пояска из ткани или бумаги.

Переносят пробоотборник к месту разделки пробы в вертикальном положении. Пробоотборник подвешивают и в клапан 11 ввертывают кран для разделки пробы.

При помощи маховичка 6 (см. рис. 320) ключ 3 вводят в пробку 1 (на рис. 319 позиция 10) и вывертывают ее из клапана, после чего ключ оттягивают до упора, открывают кран, поворачивая маховичок 6, и спускают необходимое для разделки количество масла.

Если содержимое цистерны разделить на ряд слоев одинаковой высоты, то в силу своеобразия геометрической формы цистерны слои будут иметь разные объемы, между тем как в пробоотборнике слои одинаковой высоты будут иметь одинаковые объемы. Поэтому взятую пробу следует разделить таким образом, чтобы в ней между объемами слоев получились соотношения, характерные для объемов слоев той же высоты в цистерне.

Такое разделение можно осуществить, если известен тип цистерны, ее диаметр, объем пробы (называемой элементарной), соответствующей в пробоотборнике слою высотой в 0,1 диаметра цистерны, а также нормы излишков, отделяемых от каждой из 10 элементарных проб, взятых из общей пробы.

Тип цистерны можно узнать на лобовом ее днище. Остальные показатели для наиболее ходовых цистерн приведены в табл. 173.

Таблица 173

Тип цистерны	Диаметр цистерны в см	Объем элементарной пробы в мл	Нормы излишков в мл, отбираемых от элементарных проб * следующих номеров			
			1 и 10	2 и 9	3 и 8	4, 5, 6 и 7
4	260	330	190	100	45	0
295	230	290	170	80	40	0
1; 5; 251	220	275	160	80	35	0
260	200	250	150	70	35	0
124	180	225	135	65	30	0
216	160	200	120	60	25	0

* Эти нормы действительны для пробоотборника с внутренним диаметром 40 мм.

Для разделки пробы, взятой из цистерны, необходимы: склянка с притертой пробкой емкостью не менее 0,5 л, проградуированная соответственно объему элементарной пробы, указанному в таблице 173 для данного типа цистерн, и мерный цилиндр емкостью 250 мл с тремя метками; верхняя метка соответствует объему излишка, отделяемого от элементарных проб № 1 и 10; средняя — объему излишка, сливаемого от проб № 2 и 9, а нижняя — объему излишка от элементарных проб № 3 и 8.

Разделку проводят следующим образом. Устанавливают пробоотборник в вертикальном положении. Выяснив тип цистерны, и сделав на склянке и цилиндре соответствующие отметки, приступают к сливу элементарных проб. Нумерацию проб ведут снизу. Открыв кран, в склянку сливают первую элементарную пробу, наполняя ее до метки, установленной для цистерны данного типа. Пробу хорошо взбалтывают и с помощью цилиндра сливают излишек, установленный для элементарной пробы № 1.

Остаток пробы из склянки переносят в бутылку для сбора средней пробы. Затем в склянку сливают следующую элементарную пробу (№ 2) и после взбалтывания отделяют до средней метки на цилиндре излишек, установленный для пробы № 2. Остаток переносят в бутылку для средней пробы.

После слива элементарной пробы № 3 поступают так же, как указано выше, с той разницей, что отделяют излишек до нижней метки на цилиндре. Элементарные пробы № 4, 5, 6 и 7 сливают в бутылку для средней пробы без отделения от них масла.

При сливе элементарных проб № 8, 9 и 10 поступают так же, как указано выше, причем от пробы № 8 сливают излишек до нижней метки на цилиндре, от пробы № 9 — до средней метки, а от пробы № 10 — до верхней метки.

Проба, собранная в бутылку, представляет среднюю пробу масла, находящегося в цистерне.

Каждый раз после отбора пробы производят очистку пробоотборника и крана для разделки проб.

Пробоотборник ВНИИЖ-6 применяют, как правило, при отборе арбитражных проб. Если отбираемая проба не является арбитражной, метод отбора проб с помощью пробоотборника ВНИИЖ-6 может быть несколько упрощен. Для этого можно прибавлять к пробе определенное количество масла, не изъятых пробоотборником из центральных слоев цистерны.

При сравнении объемов одноименных верхних и нижних слоев отбираемого масла с центральными слоями путем вычисления площадей поперечного сечения можно определить, сколько требуется добавить масла, отобранного дополнительно из центральных слоев цистерны для получения представительной пробы. Если принять объем пробы, отобранной пробоотборником ВНИИЖ-6 за целое, то добавленное количество масла составит $\frac{1}{3}$.

В этом случае пробоотборник погружают в жидкость в вертикальном положении при открытом клапане и по достижении дна цистерны плотно закрывают. Одновременно определяют глубину погружения пробоотборника, делая заметку на внешней его поверхности, после чего пробоотборник извлекают.

Пробу, отобранную пробоотборником ВНИИЖ-6, сливают в специально приготовленную емкость, открывая клапан, так как при таком способе отбора пробы отпадает необходимость применения крана для разделки пробы. Отбор пробы пробоотборником

ВНИИЖ-6 производят два раза, сливая обе пробы в одну емкость. Далее отбирают дополнительно $\frac{1}{3}$ часть пробы из центральных слоев цистерны (по $\frac{1}{3}$ на каждый полный объем отбираемой пробы, т. е. всего $\frac{2}{3}$). Для этого на внешней поверхности пробоотборника делают дополнительно две отметки, с помощью которых делят известную глубину (высоту) слоя масла на три равные части. Пробоотборник погружают с закрытым клапаном на $\frac{1}{3}$ высоты, затем клапан открывают и продолжают погружать пробоотборник с открытым клапаном еще на $\frac{1}{3}$ высоты. Опустив пробоотборник на $\frac{2}{3}$ высоты слоя, его закрывают и извлекают. Отобранную пробу сливают в ту же емкость. Она будет представлять среднюю пробу масла, находящегося в цистерне.

Отбор проб из танков наливных судов рекомендуется производить, как правило, во время их заполнения, применяя штуцерный пробоотборник.

Если возникает необходимость отбирать пробы из танков наливных судов в момент их разгрузки, отбор пробы должен производиться от каждого танка в отдельности с учетом, по возможности, его формы. При этом остаются в силе все правила отбора проб, описанные выше.

Общую генеральную пробу составляют пропорционально из генеральных проб, отобранных из отдельных танков.

В зимнее время года для отбора проб застывшего масла (кокосовое, хлопковое) или саломаса предварительно разогревают продукт методом горячего размыва до полного перехода его в жидкое состояние.

Размыв производят частью этого же масла после разогревания его глухим паром. При этом не допускают перегрева масла и попадания в него воды. Пробы отбирают штуцерным пробоотборником, устанавливая его на нагревательной трубе насоса, качающего масло в приемный бак.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технохимический контроль и учет производства в маслдобывающей и жиросперерабатывающей промышленности, т. I, М., Пищепромиздат, 1958.

II. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ЖИРОВ

Жиры и масла можно отличить от других групп органических веществ по органолептическим свойствам и на основании некоторых простейших качественных реакций.

Все жиры имеют повышенную вязкость по сравнению с водой, маслянисты на ощупь и оставляют на бумаге пятна, не исчезающие со временем. Они легче воды и плавают на ее поверхности. Жиры нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. Некоторым жирам присущи специфические запах, вкус, внешний вид.

Например, масло какао имеет своеобразный запах и большую твердость при сравнительно невысокой температуре плавления. При комнатной температуре тонкие плитки, приготовленные из масла какао, тверды и хрупки, но способны плавиться при температуре человеческого тела. Рыбьи жиры и жиры морских животных имеют характерный рыбный запах.

Однако по указанным признакам не всегда возможно отличить жиры от других групп органических веществ. Например, многие минеральные масла, так же как и жиры, маслянисты, легче воды, оставляют на бумаге не исчезающие пятна и т. п.

Более определенные сведения о том, что данное вещество является именно жиром, получают на основании некоторых простейших качественных реакций, основанных на обнаружении структурных элементов глицеридов — глицерина и жирных кислот.

Глицерин обычно обнаруживают по акролеину, который образуется при термическом распаде жиров. Для обнаружения глицерина около 2 г исследуемого вещества нагревают в пробирке до 340—350°. Через некоторое время происходит выделение летучих продуктов, в частности акролеина, который идентифицируют по специфическому едкому запаху. Образование акролеина происходит быстрее и с большим выходом, если нагревание жира вести в присутствии бисульфата калия или натрия (KHSO_4 или NaHSO_4).

Жирные кислоты обнаруживают путем омыления жира. Для омыления нагревают в пробирке около 1 г исследуемого вещества с 2 мл 2 н. спиртового раствора КОН в течение 20 мин. Спирт отгоняют и в пробирку приливают несколько миллилитров воды. Если исследуемое вещество содержит жирные кислоты, т. е. является жиром, то полученный продукт растворяется в воде и при встряхивании дает пену, а при действии избытка 10%-ного раствора HCl или H₂SO₄ из раствора выделяются жирные кислоты, которые после нагревания собираются на поверхности кислого раствора в виде прозрачного слоя.

При действии водного раствора КОН или NaOH на эти кислоты они опять растворяются в воде вследствие образования мыла.

Две описанные качественные пробы позволяют безошибочно судить о присутствии жира в исследуемом образце, однако они не дают представления о том, является ли этот образец чистым жиром или представляет собой смесь жира с другими веществами.

Между тем, в практической работе иногда важно знать, не загрязнен ли жир другими веществами (например, минеральным маслом), к какому виду жира относится исследуемый образец, степень его чистоты, не фальсифицирован ли дорогой жир более дешевым и т. п.

Ответ на эти вопросы может быть получен на основании данных общего жирового анализа, т. е. количественных определений, к числу которых относятся определения жирнокислотного состава жиров, некоторых сопутствующих жирам веществ, определение так называемых «чисел» жиров (йодное число, число омыления, число Рейхерта — Мейссля, гидроксильное число и др.) и физических показателей (показатель преломления, вязкость, плотность, температура плавления и др.).

Весьма часто для ответа на поставленные вопросы приходится сопоставлять несколько химических и физических показателей, что связано со значительными затратами труда и времени. Поэтому не прекращаются попытки отыскать для идентификации отдельных видов или групп жиров специальные простые реакции или пробы, основанные на качественном обнаружении или количественном определении какого-либо вещества, специфичного для данного жира.

В некоторых случаях идентификацию жиров ведут по их различной растворимости в специальных растворителях или по температуре растворения в смеси растворителей. В табл. 174 дана классификация жиров по группам с указанием веществ, по которым эти группы жиров могут быть идентифицированы [1, 2].

Группа жиров и масел	Вещества, по которым ведется идентификация
Животные жиры Рыбьи жиры и жиры морских животных	Присутствие холестерина Жирные кислоты высшей непредельности, дающие нерастворимые бромиды.
Молочный жир Масла крестоцветных	Присутствие масляной кислоты Присутствие эруковой кислоты и серы
Масло кокосовое, пальмоядровое Тунговое, ойтисиковое масла и масло катальпы	Присутствие лауриновой кислоты Присутствие жирных кислот с тремя сопряженными этиленовыми связями
Касторовое масло Льняное, перилловое, соевое и конопляное масла Хлопковое, арахисовое, кукурузное, кунжутное, подсолнечное, оливковое и пальмовое масла	Присутствие рицинолевой кислоты, дающей высокое гидроксильное число и обуславливающей низкую растворимость масла в петролейном эфире Присутствие линоленовой кислоты Присутствие олеиновой и линолевой кислот

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЖИРОВ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ ПОМУТНЕНИЯ ИХ РАСТВОРОВ [3, 4]

Экспериментально показано, что растворы различных жиров в равных объемах смеси этилового и амилового спиртов мутнеют при различных температурах. Этим свойством пользуются для идентификации некоторых групп жиров или отдельных их представителей.

Для определения температуры помутнения исследуемый жир обрабатывают (с целью обезвоживания) безводным сульфатом натрия на кипящей водяной бане. Горячий жир фильтруют через бумажный фильтр, затем отмеривают пипеткой точно 2 мл жира и помещают его в градуированную пробирку. В пробирку приливают точно 2 мл стандартной смеси растворителей (см. ниже) и помещают ее в стакан емкостью 400 мл, в который налито 200 мл воды. Пробирку закрывают пробкой, в которую вставлен термометр с ценой делений шкалы 0.2° и проволочная мешалка.

Термометр устанавливают так, чтобы ртутный шарик был покрыт жидкостью и находился на одинаковом расстоянии от стенок и дна пробирки.

Стакан с водой и пробиркой медленно нагревают. При этом содержимое пробирки все время перемешивают мешалкой. На-

гревание ведут до тех пор, пока температура содержимого пробирки не превысит на 5° точку просветления раствора. После этого выдвигают мешалку вверх из жидкости (не вынимая пробки), прекращают нагревание и охлаждают медленно жидкость в пробирке до температуры, при которой появятся первые отчетливые признаки помутнения раствора. Опыт повторяют со свежими порциями образца и растворителя. Результаты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,5°. За окончательный результат принимают среднее значение из двух определений. Температура помутнения растворов одного и того же вида жира в смеси этилового и амилового спиртов зависит от кислотного числа жира. Поэтому для идентификации жиров пользуются температурой помутнения нейтрального жира (t), которую вычисляют по формуле

$$t = t_{\text{оп}} + f \cdot \text{к. ч.},$$

где $t_{\text{оп}}$ — температура помутнения раствора данного жира, полученная опытным путем;

f — поправка на снижение температуры помутнения за счет присутствия в жире свободных жирных кислот;

к. ч. — кислотное число масла в мг КОН.

Поправка (f) берется из табл. 175 в зависимости от вида жира.

Таблица 175

Наименование масла или жира	f	Температура помутнения нейтрального жира в °C
Кокосовое	1,00	33,6
Пальмоядровое	1,00	40,0
Жир сливочного масла	0,77	46,0
Перилловое	1,02	60,3
Льняное	1,02	62,4
Подсолнечное	1,02	64,0
Хлопковое	1,01	65,2
Соевое	1,02	67,0
Кукурузное	1,01	68,2
Кунжутное	1,01	68,1
Оливковое	1,04	69,0
Миндальное	1,04	70,1
Лярд и говяжий жир	1,06	72,7
Арахисовое	1,04	74,3
Тунговое	1,02	75,8
Масло какао	0,86	76,0
Рапсовое	0,80	83,3

Для приготовления стандартной смеси растворителей смешивают по одной части 90%-ных этилового и амилового спиртов. Эта смесь с равным объемом оливкового масла должна давать помутнение при 69° с учетом поправки на кислотное число масла.

Если раствор оливкового масла в указанной смеси будет давать помутнение при другой температуре, то содержание воды в смеси растворителей изменяют так (увеличивают или уменьшают), чтобы температура помутнения раствора оливкового масла соответствовала $69^{\circ} \pm 0,3^{\circ}$.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЖИРОВ ПО СОДЕРЖАНИЮ В НИХ СКВАЛЕНА

Сквален, как указывалось выше (стр. 67), входит в состав неомыляемых веществ жиров и масел. Содержание сквалена в жирах колеблется в широких пределах, причем в одних видах жиров он присутствует в небольших количествах, а в других — его находят очень много. Поэтому некоторые виды жиров могут быть почти безошибочно идентифицированы по содержанию сквалена в исследуемом образце (см. стр. 829) в сопоставлении с другими характеристиками.

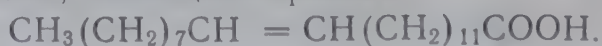
В табл. 176 приведены величины, характеризующие содержание сквалена в различных жирах и маслах [1, 5].

Таблица 176

Наименование жира	Содержание сквалена в мг на 100 г жира	Наименование жира	Содержание сквалена в мг на 100 г жира
Масло какао	Не обнаружено	Чайное масло	8—16
Кокосовое масло	2	Подсолнечное масло	8—19
Лярд	3	Арахисовое масло	13—49
Кунжутное масло	3	Кукурузное масло	19—36
Льняное масло	4	Миндальное масло	21
Хлопковое масло	4—12	Рапсовое масло	28
Горчичное масло	7	Жир из печени трески	31
Виноградное масло	7	Китовый жир	35
Сливочное масло	7	Масло из рисовых отрубей	332
Говяжий жир	10	Оливковое масло	136—708
Соевое масло	7—17		

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МАСЕЛ КРЕСТОЦВЕТНЫХ (РАПСОВОГО, ГОРЧИЧНОГО, РЫЖИКОВОГО И ДР.)

Масла крестоцветных содержат, в отличие от других жиров, значительное количество (от 50 до 80%) непредельной твердой эруковой кислоты, имеющей строение:



Кроме того, эти масла содержат серу. Сера в семенах крестоцветных входит в состав глюкозида синигрина, который может гидролизироваться (под влиянием ферментов) с образованием горчичного масла (стр. 71). В сыром рапсовом масле, например, содержание серы колеблется от 0,012 до 0,019% [6], поэтому идентифи-

кацию масел крестоцветных ведут путем обнаружения эруковой кислоты или серы. В некоторых случаях бывает полезно определять оба эти показателя.

Обнаружение серы в маслах крестоцветных

Для качественного обнаружения серы в масле помещают около 30 мл испытуемого масла в колбу Вюрца емкостью 100 мл. Из капельной воронки к маслу постепенно приливают приблизительно равный объем концентрированной соляной кислоты. Реакцию проводят при нагревании на кипящей водяной бане. Выделяющийся при реакции сероводород оставляет на бумажке, смоченной раствором уксуснокислого свинца, темное пятно.

Определение эруковой кислоты в маслах крестоцветных

Эруковая кислота, как и твердые насыщенные высокомолекулярные кислоты, дает нерастворимые в 95%-ном этиловом спирте свинцовые соли. Поэтому, выделив спирто-свинцовым методом нерастворимые в спирте свинцовые соли твердых кислот и определив йодное число полученной смеси, можно составить представление о приблизительном содержании эруковой кислоты в исследуемом образце. Метод не пригоден для препарированных масел, содержащих твердые изокислоты, свинцовые соли которых также нерастворимы в спирте. По этим причинам он не применим, в частности, к саломасам.

Для определения эруковой кислоты [1, 7, 8] в колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, помещают около 0,5 г исследуемого жира, приливают 5 мл спиртового раствора щелочи (4 мл 48%-ного водного раствора КОН смешивают с 4 мл воды в мерной колбе емкостью 100 мл и доливают до метки 95%-ным этанолом) и жир омыляют 1 ч на кипящей водяной бане. К полученному теплomu мыльному раствору добавляют 20 мл раствора уксуснокислого свинца (к 5,0 г ацетата свинца добавляют 0,5 мл 96%-ной уксусной кислоты и эту смесь доводят до 100 мл 80%-ным этиловым спиртом), 5 мл воды и 1 мл 96%-ной уксусной кислоты. Содержимое колбы нагревают с обратным воздушным холодильником до полного растворения солей свинца, затем постепенно охлаждают до комнатной температуры и выдерживают в термостате при 20° в течение 14 ч. Осадок из колбы количественно переносят на фильтр с пористой пластинкой № 2 и медленно фильтруют при разрежении, регулируя водоструйным насосом скорость фильтрации.

Первые мутные порции фильтрата возвращают на фильтр. Колбочку из-под раствора несколько раз споласкивают фильт-

ратом и осадок на фильтре промывают 12 мл 70%-ного спирта (предварительно охлажденного до 20°).

Фильтр с промытым осадком помещают в стакан емкостью 150 мл, заливают 20 мл горячей смеси, состоящей из равных частей 95%-ного спирта и 96%-ной уксусной кислоты, закрывают часовым стеклом и оставляют до растворения осадка. Теплый раствор свинцовых солей переносят в колбу с притертой пробкой (для определения йодных чисел), туда же смывают остатки веществ из стакана и фильтра 10 мл смеси спирта и уксусной кислоты и определяют йодное число одним из методов (стр. 902). Одновременно проводят контрольный опыт с 30 мл смеси спирта с уксусной кислотой без навески исследуемого вещества.

Приблизительное содержание в процентах (х) эруковой кислоты вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0169 \cdot K \cdot 100}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование в контрольном опыте;

V_2 — количество миллилитров 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование в основном опыте;

0,0169 — коэффициент, показывающий, что 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эквивалентного присоединившемуся к жирным кислотам йоду, соответствует 0,0169 г эруковой кислоты;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

P — навеска исследуемого жира в г.

Величины, получаемые этим методом, для масел крестоцветных колеблются от 40 до 70%, в то время как для других масел (кунжутное, арахисовое, льняное и др.) они не превосходят 1—4%.

Проба на горчичное масло [9]

10 мл исследуемого масла смешивают в течение двух часов со 100 мл воды, прибавляют 20 мл этилового спирта и перегоняют. Собирают 60 мл дистиллята в колбу, содержащую 10 мл разбавленного NH_4OH (1:2), прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 и оставляют на ночь для коагуляции осадка Ag_2S . Затем доводят объем раствора до 100 мл и фильтруют. Отбирают пипеткой 50 мл фильтрата, подкисляют его азотной кислотой и титруют 0,1 н. раствором роданистого аммония (NH_4CNS) в присутствии 5 мл 10%-ного раствора железо-аммонийных квасцов, применяемых в качестве индикатора. 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 соответствует 0,004956 г аллилизотиоцианата, являющегося характерной составной частью горчичного масла. В присутствии горчичного масла появляются темное окрашивание и черный оса-

док, образующийся уже во время прибавления AgNO_3 к дистилляту.

Другие масла дают лишь небольшое коричневое окрашивание после стояния в течение ночи.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЫБЬИХ ЖИРОВ И ЖИРОВ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ

В рыбьих жирах и жирах морских животных содержится значительное количество высокомолекулярных непредельных жирных кислот с пятью двойными связями, дающих при бромировании нерастворимые в органических растворителях полибромиды. Поэтому идентификацию таких жиров представляется возможным вести на основании данных о присутствии в исследуемом жире нерастворимых высших полибромидов.

Существует также другая, более простая, качественная проба на рыбьи жиры и жиры морских животных, основанная на бромировании исследуемого вещества в специальных условиях.

Проба на полиненасыщенные жирные кислоты

Полиненасыщенные жирные кислоты выделяют из исследуемого жира в виде гексабромидов и высших полибромидов, отличающихся друг от друга различной растворимостью в бензоле и различной температурой плавления. Присутствие в жире высших полибромидов является показателем наличия ворвани. При этом количество выделенных полибромидов должно быть не менее 1,0%, так как такие жиры, как лярд, костное масло и др., в состав которых входит арахидоновая кислота, также образуют незначительное количество полибромидов.

Для анализа из исследуемого жира выделяют омылением около 10 г жирных кислот и прибавляют к ним при комнатной температуре энергично перемешивая 200 мл смеси ледяной уксусной кислоты, нитробензола и брома (28:4:1 по объему) [10]. Если по истечении часа не образуется никакого осадка, пробу практически можно считать свободной от ворвани и масел, содержащих линоленовую кислоту. Если выпадает желтый осадок, его отфильтровывают через тигель с пористой пластинкой № 4 и промывают диэтиловым эфиром до полного обесцвечивания. Можно отделить осадок центрифугированием с многократной промывкой эфиром. Чистый белый осадок высушивают сначала при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу при температуре 105° и измельчают в порошок. В колбе с обратным холодильником порошок нагревают 30 мин с бензолом (100 мл бензола на 2 г порошка) и нерастворившуюся часть осадка отфильтровывают в горячем состоянии.

Чистые гексабромиды при нагревании полностью растворяются в бензоле. Продукты, полученные после отгонки бензола, плавятся при температуре 176° без разложения.

Нерастворимая в бензоле часть плавится при температуре 190° . При длительном кипячении остатка с бензолом температура плавления бромидов повышается, что является характерным для ворваней. Чистые высшие полибромиды при плавлении разлагаются или разлагаются без плавления при температуре выше 200° .

Проба на рыбы жиры и жиры морских животных

Для анализа помещают около 5 г испытуемого образца жира в колбу емкостью 25—50 мл с пришлифованным воздушным

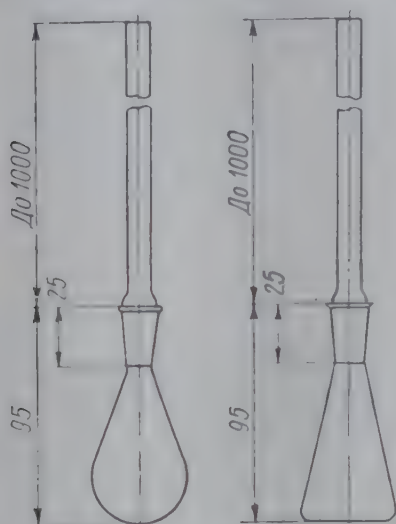


Рис. 321. Колбочки с воздушным холодильником

холодильником (рис. 321). Жир растворяют в 12 мл смеси равных частей хлороформа и ледяной уксусной кислоты. К раствору из бюретки добавляют по каплям бром до небольшого избытка, который обнаруживается по появлению не исчезающей окраски. Реакция бромирования экзотермична, поэтому колбу во время реакции погружают в воду с температурой около 20° . При этой же температуре колбу оставляют еще на 15—20 мин, затем помещают ее в кипящую водяную баню на 3—5 мин. Помутнение раствора во время нагревания указывает на присутствие в образце рыбьего жира или жира морских животных. Если испытуемый образец не содержит рыбьих жиров и

жиров морских животных, то содержимое колбы в горячем состоянии будет прозрачным. Этим методом можно обнаружить примесь 1—5% рыбьего жира в растительных маслах и салах [11].

При бромировании образцов, содержащих китовый жир, наблюдается переход окраски от светло-желтой через темно-зеленую к красновато-желтой. Темный жидкий жир белухи дает переход окраски от красноватой через сине-зеленую к коричневой. Жир пресноводных рыб (частиковых и сиговых пород) дает переход окраски от светло-желтой через зеленую к желтой суспензии.

Проба на гидрированные рыбы жиры и гидрированные жиры морских животных

3 г расплавленного исследуемого образца жира растворяют при нагревании в 6 мл смеси (1 : 1) хлороформа и ледяной уксусной кислоты в колбе емкостью 25—50 мл с пришлифованным

воздушным холодильником (см. рис. 321). В колбу из бюретки приливают бром по каплям до появления бледно-розового окрашивания (на фоне белой бумаги). Как правило, достаточно 3—4 капель. Затем колбу оставляют в покое в течение 10 мин. В случае присутствия гидрированного рыбьего жира интенсивность окраски усиливается, окраска становится розовато-красной [12].

При работе с другими гидрированными жирами (растительными и животными) розовая окраска не появляется. После добавления нескольких капель брома цвет таких жиров постепенно меняется от зеленого к коричневому.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЖИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛАУРИНОВУЮ КИСЛОТУ

Некоторые жиры и масла содержат значительное количество лауриновой кислоты. Например, в кокосовом масле содержание лауриновой кислоты колеблется от 41 до 52%, в пальмоядровом от 46 до 52%. В большинстве же натуральных и гидрированных растительных масел лауриновая кислота либо отсутствует, либо ее находится очень немного. Поэтому кокосовое и пальмоядровое масла легко можно отличить от других жиров и масел пробой на присутствие лауриновой кислоты. Таким же путем можно обнаружить примесь кокосового или пальмоядрового масла в других жирах.

Присутствие лауриновой кислоты в жирах может быть установлено несколькими методами. Ниже дается описание двух простых методов обнаружения лауриновой кислоты в жирах.

Один из методов основан на различной растворимости в горячих водных растворах магниевых солей жирных кислот [1, 13]. Магниева соль лауриновой кислоты в горячей (кипящей) воде хорошо растворяется, при остывании же полученного раствора растворимость этой соли уменьшается, что сопровождается либо помутнением раствора (при небольшом содержании лауриновой кислоты), либо образованием белого хлопьевидного осадка.

Для определения в пробирку с воздушным холодильником помещают 2—3 капли испытуемого жира и приливают к нему 2,5 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН. Жир омыляют на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Спирт из пробирки выпаривают до отсутствия запаха и в пробирку приливают 2 мл воды и 2 мл 30%-ного водного раствора глицерина. Пробирку выдерживают 5 мин в кипящей воде и вносят в нее 2 мл 15%-ного раствора $MgSO_4$. При этом растворимые магниевые соли высокомолекулярных жирных кислот переходят в нерастворимые в горячей воде магниевые соли, образуя белый хлопьевидный осадок. Магниевые соли лауриновой кислоты остаются в растворе. Содержимое пробирки в горячем состоянии фильтруют через плотный фильтр, предварительно подогретый в воронке для горячей фильтрации. Далее фильтрат охлаждают. Если при охла-

ждении фильтрата его прозрачность сохраняется, то лауриновая кислота в пробе отсутствует. Помутнение раствора при охлаждении указывает на наличие в пробе от 2 до 5% лауриновой кислоты (или до 10% кокосового жира). Образование осадка указывает на большое содержание лауриновой кислоты в жире.

Необходимо иметь в виду, что некоторые образцы нерафинированных растительных масел, даже при отсутствии лауриновой кислоты, могут давать слабую муть в охлажденном фильтрате, вероятно, вследствие присутствия в них фосфатидов. Поэтому предпочтительнее работать с образцами рафинированных жиров и масел.

По другому методу берут в пробирку около 1 г выделенных из исследуемого масла жирных кислот и растворяют их в 5 мл 96%-ного этилового спирта. К раствору прибавляют 0,5 мл предварительно приготовленного реактива (см. ниже), смесь взбалтывают и оставляют в покое в течение 2—3 мин. В присутствии лауриновой кислоты смесь окрашивается в ярко-розовый цвет.

Этот метод позволяет обнаружить небольшие количества лауриновой кислоты (до 0,5%). Он применим не только для натуральных жиров и масел, но и для синтетических жирных кислот, а также для определения присутствия следов лауриновой кислоты в индивидуальных жирных кислотах.

Приготовление реактива

Растворяют в 25 мл 96%-ного этилового спирта 0,5 г солянокислого анилина, 5 мл 1%-ного спиртового раствора фурфурола и 1 мл (расплавленного) фенола (или 1 г фенола кристаллического).

К смеси из бюретки добавляют по каплям 5%-ный раствор аммиака до исчезновения красной окраски и появления темно-желтой окраски. По истечении двух часов реактив пригоден к употреблению.

ПРОБА НА ХЛОПКОВОЕ МАСЛО [14]

В колбе емкостью 25 мл с пришлифованным воздушным холодильником (см. рис. 321) растворяют 5 мл испытуемого масла в 5 мл хлороформа. К полученному раствору добавляют 5 мл 1%-ного спиртового раствора азотнокислого серебра. Содержимое колбы энергично встряхивают и помещают колбу в горячую водяную баню ($t = 80\text{--}90^\circ$) на 5 мин. Затем содержимое колбы доводят до комнатной температуры и оставляют в покое на 20 мин. В присутствии хлопкового масла раствор в колбе приобретает более интенсивную, обычно светло-коричневую окраску. Для наблюдения за изменением окраски параллельно ставят в аналогичных условиях контрольный опыт, в котором вместо

спиртового раствора азотнокислого серебра употребляют 5 мл этилового спирта.

Полагают, что причиной изменения интенсивности окраски раствора при работе с хлопковым маслом является присутствие в нем следов госсипола, его производных, продуктов изменения или распада. Метод применим для сырого, рафинированного, дезодорированного и даже для отбеленного масла. Кроме того, положительная проба получается и с дистиллированными жирными кислотами хлопковых соапстоков.

ПРОБА НА ТУНГОВОЕ МАСЛО

Химические методы

1. Помещают в пробирку 5—10 мл реагента (10 г треххлористой сурьмы в 100 мл хлороформа). Наносят 1—2 капли образца масла на поверхность реагента и, не встряхивая, оставляют в покое на 1 ч.

Образование темного плотного кольца, нерастворимого при встряхивании всего содержимого пробирки, указывает на то, что данный образец представляет собой тунговое масло [15].

Примеси тунгового масла (до 1%) к другим свежим растительным маслам дают темноокрашенный ободок, растворимый при встряхивании содержимого пробирки. Такой же ободок дают многие сильно окисленные масла и в отсутствие тунгового масла, что необходимо учитывать при использовании этой пробы.

2. На каплю испытуемого масла в фарфоровой чашке капают насыщенным раствором йода в хлороформе. При этом наблюдают следующее: чистое тунговое масло затвердевает в плотный слой, который можно легко вынуть из чашки; смесь 75% тунгового и 25% льняного масел дает с каплей йода сразу тонкую пленку, которая разрывается при извлечении ее из чашки; смесь 25% тунгового и 75% льняного масел не свертывается от капли раствора йода, но после более продолжительного стояния образует плотный гель, который при извлечении из чашки разрывается. Этим способом можно обнаружить 20% тунгового масла в других маслах [16].

Другие масла (льняное, подсолнечное и т. п.) остаются при этом испытании жидкими и светлыми.

Рефрактометрический метод [17]

Тунговое масло вследствие большого содержания глицеридов элеостеариновой кислоты имеет высокий показатель преломления ($n_D^{20} = 1,503—1,504$). 1% тунгового масла увеличивает показатель преломления масел, подобных оливковому и маковому, приблизительно на 0,00028—0,00031, поэтому присутствие более

6% тунгового масла в указанных маслах чаще всего выводит показатель преломления за характерные пределы колебания для данного вида масла.

Тунговое масло легко обнаружить и количественно определить по спектру поглощения в ультрафиолетовой области спектра (стр. 486).

ПРОБА НА КАСТОРОВОЕ МАСЛО И ЕГО ЧИСТОТУ

Проба основана на плохой растворимости касторового масла в петролейном эфире. Наличие примесей других масел, при прочих равных условиях, увеличивает растворимость касторового масла в петролейном эфире. На растворимость касторового масла влияет температура, при которой проводится определение и фракционный состав растворителя.

В табл. 177 показано влияние температуры на растворимость касторового масла в петролейном эфире различного фракционного состава [18].

Таблица 177

Температура кипения петролейного эфира в °С	Количество касторового масла в г, растворенного в 100 мл растворителя		
	при 20°	при 30°	при 40°
35—50	1,58	2,57	—
50—65	2,00	2,66	4,70
65—80	2,38	3,74	7,09
80—100	3,52	5,97	8,19
100—125	4,96	11,10	17,90

Для определения чистоты касторового масла устанавливают его растворимость в весовых процентах в четырехкратном объеме петролейного эфира.

В делительной воронке с термостатирующей водяной рубашкой (рис. 322) встряхивают 20 мл испытуемого масла и 80 мл петролейного эфира в течение 5 мин. Рекомендуется пользоваться эфиром, перегоняющимся при 35—60°. Смешивание и последующее полное отделение мисцеллы от касторового масла проводится при температуре воды в рубашке 20° (при работающем ультра-термостате).

Далее отбирают пипеткой 50 мл мисцеллы в высушенную до постоянного веса коническую колбу емкостью 250 мл. Петролейный эфир отгоняют, колбу с остатком высушивают до постоянного веса при 100° и вычисляют количество масла в процентах (х), растворимого в четырехкратном объеме петролейного эфира, по следующей формуле:

$$x = 8 P,$$

где δ — коэффициент, учитывающий соотношение объемов исходного масла, растворителя и мисцеллы, взятой для определения количества растворенного масла;
 P — вес масла после отгонки растворителя из 50 мл мисцеллы в г.

В тех же условиях проводят контрольный опыт с касторовым маслом известной чистоты.

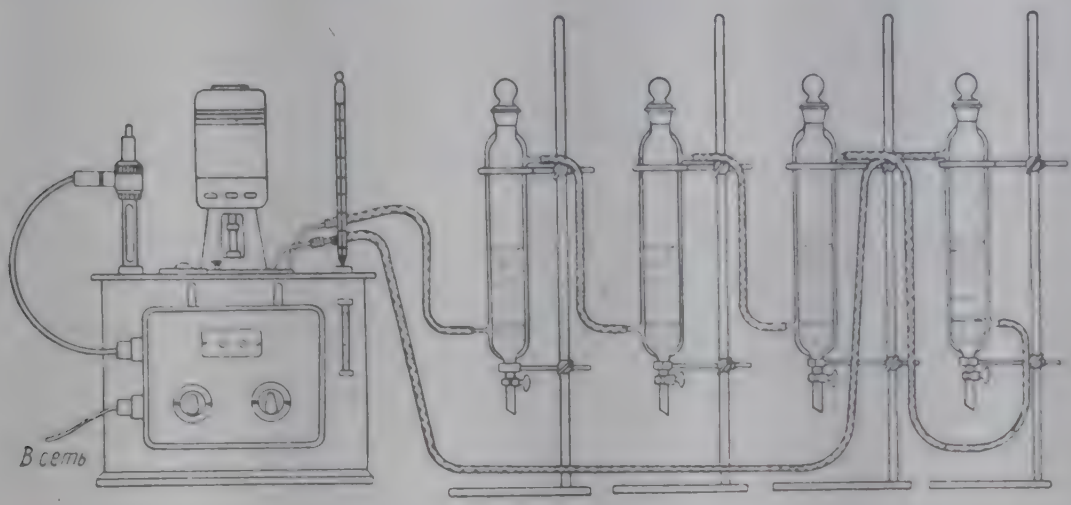


Рис. 322. Делительные воронки с термостатирующими водяными рубашками

Для чистого касторового масла величина x колеблется от 7,8 до 7,9 (при пользовании петролейным эфиром с плотностью 0,6322 при 20° и перегоняющимся при температуре 35—60°). В табл. 178 приведены данные, характеризующие увеличение растворимости касторового масла в зависимости от содержания в нем подсолнечного масла.

Таблица 178

Содержание подсолнечного масла в касторовом в весовых процентах	Величина x
0	7,96
5	10,65
10	23,05
25	30,22
50	54,90

ПРОБА НА АРАХИСОВОЕ МАСЛО

Проба основана на определении температуры помутнения водно-спиртовых растворов жирных кислот исследуемого масла [1, 19].

В колбу для омыления отвешивают 0,90—0,95 г образца, добавляют в нее пипеткой 5 мл 1,5 н. спиртового раствора КОН и омыляют на кипящей водяной бане в течение 5 мин. Во время омыления колбу с содержимым 1—2 раза осторожно взбалтывают. Приливают в колбу 50 мл 70%-ного этилового спирта и 0,8 мл HCl (плотн. 1,16) и подогревают до полного растворения выделившихся жирных кислот, т. е. до полного просветления раствора. Затем в колбу вставляют термометр, укрепленный в пробке так, чтобы ртутный шарик был опущен в жидкость, и содержимое колбы медленно охлаждают (со скоростью 1° в минуту). При охлаждении отмечают температуру, при которой наблюдается помутнение раствора. За образованием мути следят в проходящем дневном свете или при достаточно ярком свете электрической лампочки.

Температура помутнения жирных кислот чистого арахисового масла — около +33°, жирных кислот некоторых других масел — обычно колеблется в пределах 8—13° (табл. 179).

В случае присутствия в арахисовом масле оливкового, хлопкового, соевого и некоторых других масел температура помутнения водно-спиртовых растворов жирных кислот таких смесей соответственно понижается (табл. 179).

Таблица 179

Наименование масла	Температура помутнения водно-спиртовых растворов жирных кислот в °C
Арахисовое	33
Арахисовое с оливковым (1:1) . .	20
Арахисовое с оливковым (1:3) . .	11
Оливковое	8
Соевое	13
Хлопковое	13

Присутствие арахисового масла в некоторых жирах и маслах, содержащих значительное количество арахисовой кислоты и других высокомолекулярных кислот, не может быть установлено этим методом.

ПРОБА НА ПРИСУТСТВИЕ ЧАЙНОГО МАСЛА В ОЛИВКОВОМ МАСЛЕ

Рафинированное и дезодорированное чайное масло по своим свойствам близко к оливковому, поэтому чайное масло используют в некоторых случаях для подмешивания к оливковому маслу. В силу указанных причин весьма важно уметь определять

присутствие чайного масла в оливковом. Ниже дается описание двух таких методов [20, 21].

1. В пробирке (15×250 мм) смешивают 4 г испытуемого масла со смесью, состоящей из 5 мл концентрированной серной кислоты, 3 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирки энергично встряхивают и выдерживают при температуре 5° около 5 мин. Затем при комнатной температуре наблюдают изменение окраски содержимого пробирки: оно остается прозрачным и имеет окраску соломенного цвета, если там находится чистое оливковое масло; в присутствии чистого чайного масла оно становится через 4—5 ч почти черным, густым и мало подвижным.

В случае присутствия чайного масла в оливковом реакционная смесь в пробирке через некоторое время мутнеет и приобретает коричневую (иногда черную) окраску [20].

2. В пробирку вносят пипеткой точно 0,8 мл уксусного ангидрида, 1,5 мл хлороформа и 0,2 мл серной кислоты (плотн. 1,84). Пробирку со смесью охлаждают в ледяной воде до температуры $+5^\circ$. Далее вносят в пробирку 7 капель испытуемого масла и смесь выдерживают при этой температуре 5 мин. Если появится легкая муть, добавляют по каплям уксусный ангидрид и встряхивают пробирку после каждой капли. Затем приливают в пробирку 10 мл охлажденного до $+5^\circ$ безводного диэтилового эфира. Содержимое пробирки встряхивают, опускают ее в стакан с холодной водой ($+5^\circ$) и наблюдают окраску раствора. В присутствии чайного масла содержимое пробирки окрашивается в красный цвет, не исчезающий в течение 1 мин. В некоторых случаях красная окраска появляется мгновенно еще до прибавления эфира. Через некоторое время цвет изменяется до темно-зеленого, затем до черного.

Эти методы позволяют обнаружить 10% и более чайного масла в оливковом [21].

ПРОБА НА АБРИКОВОЕ, ПЕРСИКОВОЕ И МИНДАЛЬНОЕ МАСЛА

По своим физико-химическим свойствам абрикосовое, персиковое и миндальное масла близки между собой. Однако их можно идентифицировать специальными пробами [14].

Для этого непосредственно перед опытом смешивают равные весовые количества азотной кислоты (плотн. 1,50), серной кислоты (плотн. 1,84) и воды. Затем помещают в пробирку 5 мл исследуемого масла и 1 мл приготовленной смеси кислот. Содержимое пробирки энергично встряхивают и оставляют на несколько минут, наблюдая за изменением окраски жидкости. В присутствии чистого миндального масла окраска не изменяется; в присутствии абрикосового масла появляется ярко-розовая

окраска, а персикового — бледно-розовая. Свежие масла вызывают появление более интенсивной окраски, чем масла, хранившиеся длительное время.

Эта проба дает ненадежные результаты, если в абрикосовом масле содержится менее 50% миндального масла.

Для обнаружения присутствия малых количеств (до 5%) абрикосового масла в миндальном добавляют к 5 мл испытуемого образца 5 мл азотной кислоты (плотн. 1,40) и содержимое пробирки энергично встряхивают. Затем в пробирку приливают 3 мл 0,1%-ного раствора флороглюцина в диэтиловом эфире и наблюдают за изменением окраски жидкости.

В присутствии абрикосового масла через 5 мин появляется красновато-оранжевая окраска. Персиковое масло в этом случае дает коричневатую-желтую окраску. При использовании данной пробы необходимо иметь в виду, что чистое оливковое и подсолнечное масла, длительное время хранившиеся, могут давать такую же окраску, как и абрикосовое масло.

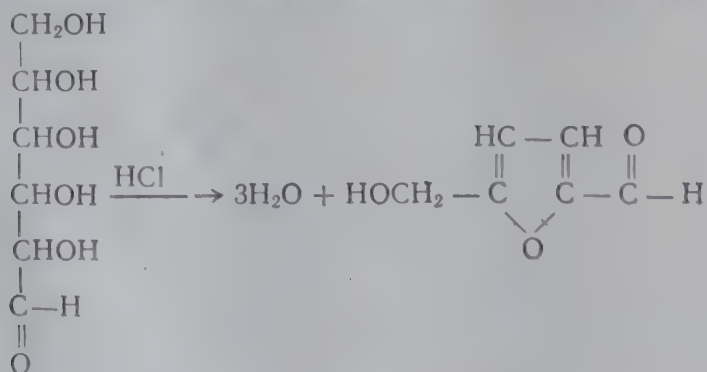
ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЖИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕЗАМОЛ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В сыром кунжутном масле содержится сезамол и сезамоллин (стр. 73). Сезамоллин в присутствии концентрированной HCl расщепляется с образованием сезамола и самина (стр. 73). По сезамолу можно легко идентифицировать не только сырое кунжутное масло, но и рафинированное, отбеленное, дезодорированное и гидролизованное. По сезамолу можно обнаружить также присутствие этих видов масел в других пищевых жирах.

Обнаружение сезамола в маслах и жирах производят с помощью качественных цветных реакций, которые он дает с оксиметилфурфуролом или фурфуролом в присутствии HCl.

Проба на кунжутное масло с оксиметилфурфуролом

Приготавливают 1%-ный раствор сахара (или глюкозы) в соляной кислоте (плотн. 1,19). При действии соляной кислоты на сахар (или глюкозу) образуется оксиметилфурфурол по схеме



В колбу емкостью 50 мл, снабженную пришлифованной стеклянной пробкой, наливают 20 мл испытуемого масла и 10 мл свежеприготовленного раствора сахара в соляной кислоте. Содержимое колбы взбалтывают в течение 1 мин, затем дожидаются отделения кислого раствора от масла.

В случае присутствия сезамола или сезамолина, который гидролизуеться кислотой до свободного сезамола, т. е. при наличии в пробе кунжутного масла, нижний кислотный слой в пробирке окрашивается в алый цвет.

Проба на кунжутное масло с фурфуролом

В пробирке (25 × 250 мм) смешивают 10 мл испытуемого образца с равным объемом соляной кислоты (плотн. 1,19). К полученной смеси из пипетки (с делениями на 0,02 мл) добавляют 0,1 мл раствора фурфурола в этиловом спирте (2 мл фурфурола на 100 мл 95%-ного этилового спирта). Пробирку закрывают пробкой и энергично встряхивают 30 сек. Сразу же после расслоения образовавшейся эмульсии наблюдают за изменением окраски нижнего кислотного слоя. Если нижний слой окрасился в красный цвет, добавляют 10 мл воды, содержимое пробирки взбалтывают и вторично наблюдают за окраской нижнего слоя [21].

В случае присутствия кунжутного масла в пробе красная окраска кислого раствора не исчезает.

Некоторые сорта оливкового масла, особенно африканское и испанское, также дают розовое окрашивание, которое, однако, исчезает при добавлении воды. Интенсивность окраски в известной степени пропорциональна содержанию сезамола в пробе и, следовательно, кунжутного масла, поэтому по интенсивности окраски можно судить (при наличии эталонов) о приблизительном содержании кунжутного масла или сезамола в испытуемом образце. Проба пригодна для обнаружения негидрированного и гидрированного масла в образцах.

Чувствительность пробы весьма велика. С ее помощью можно обнаружить 0,25% и больше кунжутного масла в других маслах и жирах. Чувствительность метода может быть повышена (при небольшом содержании кунжутного масла) увеличением количества прибавляемого фурфурола до 1 мл.

Проба на присутствие кунжутного масла в маргарине [14]

Красители маргарина мешают проведению цветных качественных реакций на сезамол с применением фурфурола или сахара, так как они дают яркие красные тона с соляной кислотой. Для удаления красителя из маргарина растворяют 3 г образца в 10 мл петролейного эфира и раствор хорошо взбалтывают

с равным объемом соляной кислоты, содержащей хлористое олово (1 мл 20%-ного раствора хлористого олова на 100 мл HCl). Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения красной окраски, затем охлаждают и определяют в ней присутствие кунжутного масла по одной из описанных выше реакций.

Некоторые органические красители, применяемые для маргарина или масла, могут давать заметную окраску с соляной кислотой. В этих случаях исследуемый жир промывают соляной кислотой до исчезновения окраски кислоты. Часто более надежные результаты дает следующая проба на присутствие кунжутного масла в маргарине и других пищевых жирах.

Растворяют около 5 г испытуемого образца в 10 мл высококипящего петролейного эфира (70—80°) в пробирке (20×250 мм) и добавляют 2,5 мл раствора, состоящего из 40 г хлористого олова и 20 мл соляной кислоты (смесь дополнительно насыщают хлористым водородом). Содержимое пробирки энергично взбалтывают до образования однородной эмульсии и помещают пробирку в воду, нагретую до 40°. Дожидаются разделения смеси на два слоя, затем погружают пробирку на три минуты в воду, нагретую до 80°. В воду погружают только ту часть пробирки, в которой находится кислотный раствор хлористого олова, не допуская закипания петролейного эфира. При наличии в образце кунжутного масла нижний слой в пробирке окрашивается в малиновый или вишнево-красный цвет.

ПРОБА НА ЧИСТОТУ МАСЛА КАКАО [1, 22, 23]

Существует несколько методов определения чистоты масла какао. Один из простейших методов основан на определении в стандартных условиях продолжительности периода затвердевания расплавленного исследуемого образца по сравнению с чистым маслом какао и на определении времени изменения температуры от минимального ее значения до максимального во время охлаждения образцов.

Для определения в пробирку (25×250 мм) помещают около 75 г расплавленного и профильтрованного образца, нагретого до температуры около 65°. В пробирку погружают термометр со шкалой до 65° и ценой деления 0,1°, укрепленный в пробке, и проводочную мешалку.

Содержимое пробирки охлаждают на воздухе при комнатной температуре до 40°. Затем для более равномерного снижения температуры пробирку с содержимым помещают в высокий химический стакан. С момента достижения температуры ~33° и до конца опыта содержимое пробирки перемешивают мешалкой, перемещая ее в вертикальном направлении. Температуру отмечают каждую минуту, начиная с 31° и до достижения максимального значения. Максимальная температура принимается за температуру затвердевания.

В аналогичных условиях проводят опыт с маслом какао известной чистоты.

Ниже приведены в качестве примера результаты сравнительных определений времени изменения температуры при охлаждении расплавленного масла какао и того же масла какао с примесью 10% пищевого саломаса (табл. 180 и рис. 323).

Таблица 180

Наименование образца	Время изменения температуры от 31° до температуры затвердевания в мин	Время изменения температуры от минимального значения до максимального в мин
Масло какао	65	130
Масло какао с примесью 10% пищевого саломаса	130	65

Другая простейшая проба на обнаружение присутствия в масле какао примесей гидрированных растительных масел, говяжьего жира, других твердых жиров и парафина состоит в следующем. Растворяют 5 г сухого профильтрованного образца в 5 мл смеси ацетона и четыреххлористого углерода (1:1). Полученный раствор выдерживают 30 мин в охлаждающей смеси из воды и льда.

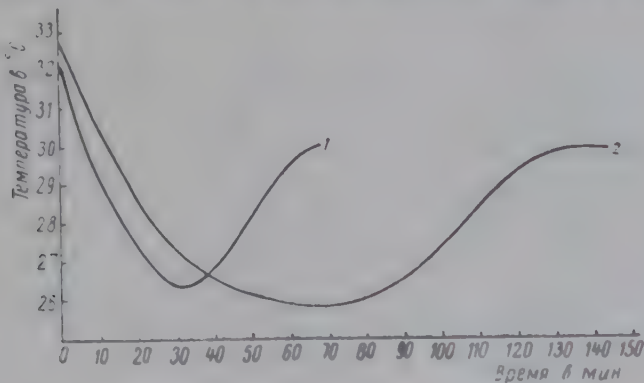


Рис. 323. Кривые охлаждения масла какао:
1 — чистого; 2 — с примесью 10% пищевого подсолнечного саломаса

В присутствии в образце масла какао названных примесей из раствора выпадает белый хлопьевидный осадок.

В аналогичных условиях проводят испытание с образцом чистого масла какао. Метод позволяет обнаружить примесь 5% говяжьего жира в масле какао.

Присутствие гидрогенизированных жиров в масле какао может быть обнаружено по полосе поглощения при $\nu = 968 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 10,3 \text{ м}$) в инфракрасных спектрах анализируемых проб.

Наличие полосы при $\nu = 968 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии в образце транс-изоолеиновых кислот (рис. 324, кривые 1, 2). В спектре же масла какао полоса при $\nu = 968 \text{ см}^{-1}$ отсутствует (см. рис. 324, кривая 3).

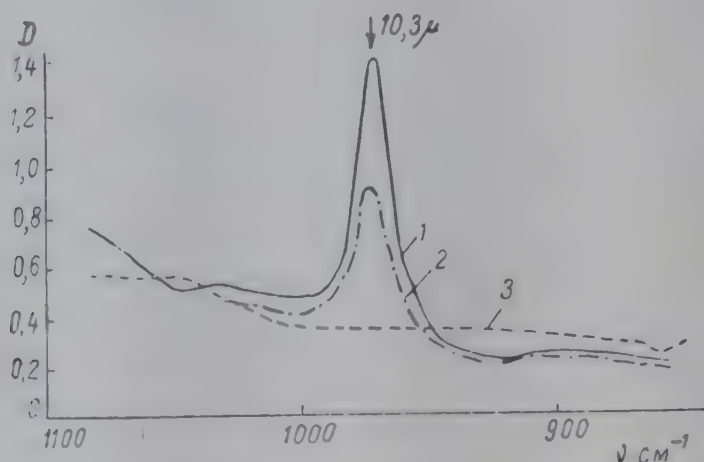


Рис. 324. Спектры поглощения гидрированных масел в области 850—1110 см^{-1} :

1 — арахисового; 2 — подсолнечного; 3 — масла какао

ОБНАРУЖЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ЭТИЛЕНОВЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИРНЫХ КИСЛОТАХ ЖИРОВ И МАСЕЛ

При действии ионов железа и суспензии роданистого серебра в метиловом спирте на продукты бромирования жирных кислот, содержащих до бромирования сопряженные этиленовые связи, реакционная смесь окрашивается в красный цвет. Интенсивность окраски и скорость ее появления зависят от количества в пробе соединений, содержащих сопряженные этиленовые связи.

Этим методом можно быстро и просто обнаружить образование соединений, содержащих сопряженные этиленовые связи в маслах в процессе их отбелики, во время окислительной порчи и т. п., что имеет важное значение, особенно при отсутствии спектрофотометра.

Для обнаружения подобных соединений растворяют около 5 г образца в 5 мл четыреххлористого углерода в колбе емкостью 100 мл. К полученному раствору из бюретки приливают при помешивании по каплям 9,1 мл реактива «а» (для насыщения бромом одной из сопряженных этиленовых связей) и 50 мл дистиллированной воды.

Образовавшуюся белую водную эмульсию переносят в делительную воронку и к ней добавляют 30 мл диэтилового эфира, не содержащего перекисей. Воронку с содержимым встряхивают и оставляют до полного разделения слоев (10—15 мин). Нижний водный слой тщательно отделяют. Из верхнего слоя в пробирку

отбирают около 3 мл профильтрованного раствора и добавляют к нему равный объем взмученной суспензии реактива «б». Появление красной окраски указывает на наличие в исследуемом продукте соединений, содержащих сопряженные этиленовые связи [14]. Наблюдения за окраской следует вести через 5—7 мин после смешивания реактивов.

В зависимости от содержания в пробе соединений с сопряженными этиленовыми связями окраска раствора может изменяться от желто-оранжевой и розовой до темно-красной.

С помощью этой пробы можно обнаружить более 1% соединений, содержащих сопряженные этиленовые связи.

При работе необходимо иметь в виду, что положительную реакцию дают также соединения, содержащие сопряженные углерод-кислородные двойные связи типа $\text{—C}=\text{C—C—}$.



Приготовление реактивов

Реактив «а» представляет собой раствор, содержащий 5% брома и 5% безводного бромистого кальция в метиловом спирте.

Реактив «б» готовят, смешивая 10 мл концентрированной азотной кислоты с 10 мл насыщенного водного раствора железо-аммонийных квасцов (раствор квасцов при этом обесцвечивается). Подкисленные квасцы добавляют к 100 мл 0,1 н. раствора роданистого аммония в метиловом спирте.

Полученный темно-красный раствор вследствие присутствия в нем $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ обесцвечивается при прибавлении 0,3 н. раствора азотнокислого серебра в метиловом спирте. Прибавление раствора азотнокислого серебра следует вести из бюретки постепенно, по каплям, при постоянном помешивании до обесцвечивания жидкости, не допуская избытка серебра. При этом образуется желтовато-белая суспензия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mehlenbacher V. C. The analysis of Fats and Oils, The Garrard Press, 1960.
2. Bailey A. E. Industrial Oil and Fat Products, Interscience Publishers, New-York, 1951, 120—124.
3. Crismer. Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes, 1, 1926.
4. Fryer P. J. and Weston F. E. Technical Handbook of Oils, Fats and Waxes, Univ. Press, Cambridge, 2, 1948, 76.
5. Fitelson J. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 26, 1943, 499.
6. Костычев С. И. Физиология растений, ОГПЗ колхозной и совхозной литературы, 1933, стр. 728.
7. Grossfeld J. Chem. Ztg, 59, 1935, 935.
8. Beythien A., Diemair W. Laboratoriums-buch für den Lebensmittel-chemiker, 1957.

9. Mitra S. N., Roy B. K., Sengupta P. N. *Current Sci.*, 27, 1958, № 6, 221.
 10. DGF — Einheitsmethoden C-II 11 (53).
 11. Association of Official Agricultural Chemists, *Official Methods of Analysis*, the 7-th ed. Washington, D.C., 1950, 446.
 12. Kaufmann H. P. *Analyse der Fette und Fettprodukte*, 1, 1958, 431.
 13. Grossfeld J. and Miermeister A. Z. *Untersuch. Lebensm.* 56, 1928, 423; Grossfeld J., *ibid.*, 55, 1928, 529.
 14. Jamieson G. S. *Vegetable Fats and Oils*. Reinhold, the 2-nd ed. 1943.
 15. Tzeng-Jueq Suen and Mao-Chien Wang. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 1944, 511—513.
 - v
 16. Jednotné analytické metody: tuky, с II. В-10-0-53. Praha, 1956, 61.
 17. Технохимический контроль и учет производства в маслособывающей и жироперерабатывающей промышленности, т. 1, М., Пищепромиздат, 1958, стр. 268.
 18. Bailey H. S. *Cotton Oil Press*, 6, № 9, 1923, 35.
 19. Association of Official Agricultural Chemists, *Official Methods of Analysis*, the 8-th ed. Washington, D.C., 1955, 475.
 20. Elsdon. *Edible Oils and Fats*, 1926.
 21. AOCS *Official Method Cb 3—39*, 1946; *ibid.* Cb. 2—40.
 22. Williams K. A. *Oils, Fats and Fatty Foods*, Blakiston. 1950, 75.
 23. Миронова А. И. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 18, 1957, стр. 63.
-

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ В МАСЛАХ И ЖИРАХ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ ЖИДКИХ МАСЕЛ

Помутнение масла происходит вследствие коагуляции восков и нестабильных к атмосферной влаге фосфатидов. Поэтому по прозрачности масла можно судить о степени его первичной очистки.

Для определения прозрачности 100 мл тщательно перемешанной лабораторной пробы масла наливают в стеклянный измерительный цилиндр из белого прозрачного стекла (емкость цилиндра 100 мл, диаметр 30 мм). Масло в цилиндре оставляют в покое при температуре 20° на 24 ч (касторовое масло — на 48 ч; хлопковое масло — на 24 ч при 35°). По истечении указанного времени масло рассматривают как в проходящем, так и в отраженном свете на белом фоне и считают его прозрачным, если оно не имеет мути или взвешенных хлопьев. В холодное время года образец масла предварительно нагревают на водяной бане при температуре 50° в течение 30 мин, затем медленно охлаждают его до 20° и перемешивают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТСТОЯ [1]

Определение отстоя весовым методом

Под отстоем, определяемым весовым методом, понимают количество (в %) нерастворимых в петролейном эфире или легком бензине механических примесей, содержащихся в масле (частицы мезги, обрывки клеточных стенок, агрегаты алейроновых зерен и т. п.).

Для определения отстоя отвешивают на технических весах с точностью $\pm 0,01$ г в коническую колбу емкостью 200—250 мл около 100 г масла при небольшом количестве примесей и около

50 г, если масло содержит большое количество механических примесей.

Навеску масла смешивают с утроенным количеством петролейного эфира (темп. кип. 40—60°) или бензина (темп. кип. до 85°) и раствор профильтровывают через высушенный до постоянного веса при 100—105° и взвешенный на аналитических весах фильтр. (Фильтр вырезают по картонному кругу диаметром 10—10,5 см, нумеруют простым карандашом и сушат в бюксе, помещая его в сушильный шкаф). Когда все масло будет профильтровано, смывают со стенок колбы растворителем остатки на фильтр и тщательно промывают его до полного удаления масла. Верхние края фильтра с небольшими пятнами масла срезают, вкладывают без потерь в фильтр и снова промывают применяемым растворителем.

Фильтрат должен быть абсолютно прозрачным. Промытый остаток вместе с фильтром высушивают в бюксе при 100—105° до постоянного веса. Взвешивание бюкса с фильтром производят на аналитических весах: первое взвешивание через 1 ч, последующие — через каждые 30 мин. Промывание фильтра может быть заменено обработкой его в аппарате Сокслета.

Весовой отстой вычисляют в процентах (х) по формуле

$$x = \frac{(P_1 - P_2) \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес фильтра с высушенным осадком в г;

P_2 — вес фильтра без осадка в г;

P — навеска масла в г.

Допустимая относительная погрешность $\pm 10\%$.

Для ускорения фильтрации мисцеллы рекомендуется применять фильтрацию под вакуумом в специальных металлических воронках, которые могут быть изготовлены в заводских мастерских. Одна воронка [2] (рис. 325) отличается от бюхнеровской тем, что вырезанный из бумаги и высушенный до постоянного веса фильтр прижимается к сетке воронки при помощи шайбы и зажимной гайки (диаметр фильтра на 1—1,5 мм меньше диаметра сетки). Воронку вставляют в колбу для отсасывания и под вакуумом фильтруют эфирный раствор масла, а затем промывают фильтр бензином или петролейным эфиром. После окончания промывки шайбу вынимают, фильтр с осадком извлекают, помещают в бюкс и высушивают до постоянного веса.

Другая воронка¹ (рис. 326) отличается от обычной тем, что коническая часть ее двойная и на внутренней поверхности воронки имеются отверстия. В воронку помещают высушенный до постоянного веса фильтр, сложенный обычным образом. Воронку с помощью пробки укрепляют в колбе для отсасывания и фильтра-

¹ Предложена Г. И. Баглаем.

цию мисцеллы, а также промывку фильтра растворителем проводят под разрежением. Перед началом фильтрации фильтр смазывают чистым растворителем и присасывают его возможно плотнее к внутренней стенке воронки.

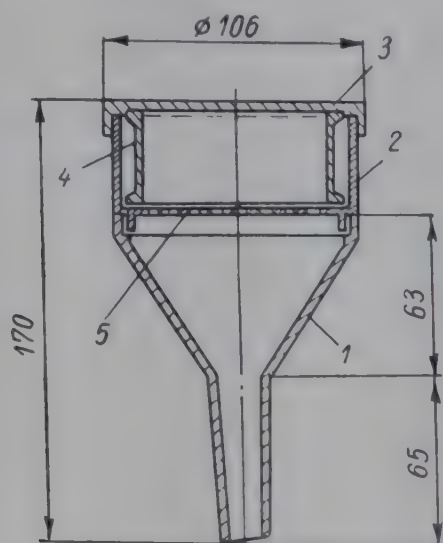


Рис. 325. Металлическая воронка для плоского фильтра:

1 — коническая часть воронки; 2 — цилиндрическая часть воронки; 3 — зажимная гайка; 4 — шайба для прижатия фильтра к сетке; 5 — металлическая сетка для фильтра

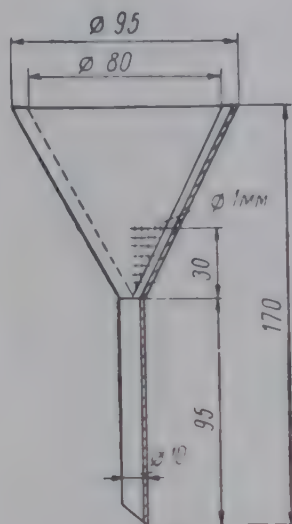


Рис. 326. Металлическая воронка с конусным дном

После промывки фильтр с осадком помещают в бюкс и высушивают при $100\text{--}105^\circ$ до постоянного веса.

Определение отстоя объемным методом

Отстоем, определяемым объемным методом, называют плотный осадок, образующийся в масле после отстаивания его в течение определенного времени и при определенной температуре. В состав осадков обычно входят частицы мезги, фосфатиды и воски.

Для определения отстоя отбирают из тщательно перемешанной лабораторной пробы $120\text{--}150$ мл масла. В зимнее время отобранное масло подогревают на водяной бане до 50° , затем медленно охлаждают до 20° , наливают в стеклянный цилиндр емкостью 100 мл с ценой деления $0,5$ мл и оставляют в покое в течение 24 ч при температуре $15\text{--}20^\circ$. Касторовое масло отстаивается в течение 48 ч. По истечении указанного времени высчитывают объем осадка. Объем осадка в миллилитрах дает процент объемного отстоя.

Определение отстоя этим методом обычно совмещают с определением прозрачности масла (стр. 799). Допустимые расхождения между параллельными определениями 0,5%.

Определение отстоя ацетоновым объемным методом

В бюретку емкостью 100 мл и внутренним диаметром 10—15 мм наливают 25 мл тщательно перемешанного масла, 25 мл ацетона и 10 мл солянокислого раствора хлористого кальция. Смесь перемешивают точно одну минуту, затем укрепляют бюретку в строго вертикальном положении и оставляют на 24 ч при комнатной температуре. По истечении указанного времени отсчитывают количество миллилитров (а), которое занимает плотный слой между растворами хлористого кальция и ацетона с маслом.

Количество отстоя в процентах (х) находят по формуле

$$x = a \cdot 4.$$

Для приготовления солянокислого раствора хлористого кальция 10 частей соляной кислоты (плотн. 1,19) и 90 частей дистиллированной воды насыщают хлористым кальцием.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ ЗОЛЫ

Общей золой называют минеральный остаток, остающийся после сжигания масла в определенных условиях.

Обычно содержание зольного остатка в жирах и маслах невелико, и он состоит из зольных элементов (переходящих в масло вместе с нежировыми веществами в ходе его извлечения из масличного сырья) или из окислов щелочных элементов, попадающих в масло при его щелочной рафинации.

В состав зольного остатка сырых масел входит большое количество окислов фосфора, образующихся при сгорании фосфатидов, содержащихся в масле. Поэтому между содержанием золы в маслах и содержанием в них P_2O_5 или Р существует определенная зависимость (табл. 181) [3].

Содержание золы в однотипных маслах возрастает в следующей последовательности: масло рафинированное < масло гидратированное < масло сырое, форпрессовое < масло сырое экспеллерное или экстракционное.

При определении золы необходимо учитывать, что некоторые зольные элементы при высоких температурах способны улетучиваться. Поэтому необходимо строго придерживаться указаний методики в отношении рекомендуемых температур при прокаливании.

При исследовательской работе зольность необходимо определять в маслах после их предварительной фильтрации в горячем

Таблица 181

Наименование масла	Содержание в %	
	P ₂ O ₅	общей золы
Соевое масло		
Экстракционное	0,350	0,400
Экспеллерное	0,182—0,301	0,210—0,440
Форпрессовое	0,09	0,110
Гидратированное	Следы — 0,022	0,01—0,031
Рафинированное	Следы — 0,002	0,008—0,011
Подсолнечное масло		
Экспеллерное	0,061—0,085	0,074—0,094
Гидратированное	Следы — 0,023	0,012—0,030
Рафинированное	Следы	До 0,010
Льняное масло		
Экспеллерное	0,056—0,158	0,100—0,281
Форпрессовое	0,017	0,050
Гидратированное	0,03—0,12	0,033—0,220
Рафинированное	Следы — 0,002	До 0,030
Хлопковое масло		
Экспеллерное	0,106—0,173	0,150—0,330
Рафинированное	0,001	—

состоянии (температура 70—80°), так как в нефилтрованных маслах могут содержаться зольные элементы механических примесей (земли, песка и т. п.). При оценке качества товарных масел фильтрация не применяется.

Для определения золы отвечивают на аналитических весах в предварительно прокаленный и взвешенный тигель 20—25 г тщательно перемешанного жира или масла.

Тигель с навеской помещают на плитку или песочную баню и осторожно сжигают масло, избегая сильного воспламенения. Чтобы масло быстрее выгорало, в тигель с маслом опускают бумажный фитиль, сделанный из беззольного фильтра, и зажигают его. По мере выгорания фитиля его заменяют новым. Когда совершенно прекратится выделение паров и газов, тигель переносят в муфельную печь и, постепенно повышая температуру, озоляют остаток масла при температуре 550—650° в течение часа. Затем тигель вынимают из муфельной печи, слегка охлаждают, ставят в эксикатор и через 20—30 мин взвешивают. Если после прокаливания зола будет иметь черный оттенок, добавляют несколько капель 20%-ного раствора NH₄NO₃, чтобы устрани-

нить возможность диспергирования и склеивания частичек золы. Жидкость выпаривают и прокаливание повторяют до достижения постоянного веса зольного остатка.

Содержание золы в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(P_1 - P_2) \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес тигля с золой в г;

P_2 — вес пустого тигля в г;

P — навеска масла в г.

Пересчет полученного результата на сухое вещество (x_1) производят по формуле

$$x_1 = \frac{x \cdot 100}{100 - B},$$

где B — содержание влаги в масле в %.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,002 %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ

Определение влаги и летучих веществ

Метод регистрирует суммарное содержание влаги и летучих веществ, удаляемых при температуре 100—105°. Результат определения влаги этим методом в маслах, особенно высыхающих, зависит от удельной поверхности масла и температуры сушки, поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать изложенную ниже методику.

В предварительно высушенный в течение получаса при 100—105° и взвешенный бюкс (диаметром 40—50 мм и высотой не более 36 мм) отвешивают на аналитических весах около 5 г масла и высушивают его при температуре 100—105° в течение 30 мин. После охлаждения в эксикаторе и взвешивания повторяют высушивание масла, каждый раз в течение 15 мин до достижения постоянного веса.

Количество влаги и летучих веществ в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(P_1 - P_2) \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес бюкса с маслом до сушки в г;

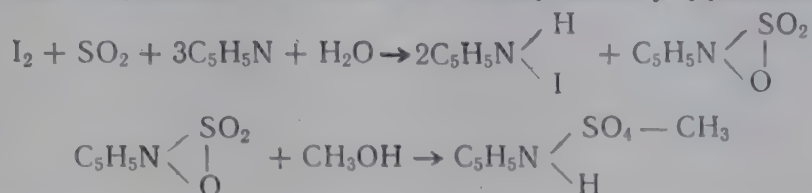
P_2 — вес бюкса с маслом после сушки в г;

P — навеска масла в г.

Допустимая относительная погрешность $\pm 10\%$.

Определение влаги по методу Фишера [1, 4—7, 10]

Определение влаги по методу Фишера основано на способности йода и двуокиси серы количественно взаимодействовать в присутствии пиридина с водой по следующему уравнению:



Количество йода, вступившего в реакцию, определяют прямым титрованием.

Ниже приводится описание двух вариантов метода Фишера.

Вариант первый. Берут навеску жира (с точностью до 0,01 г) в коническую колбу емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой. В колбу приливают 20 мл реактива А и после растворения в нем жира смесь титруют реактивом Б до появления слабой красновато-коричневой окраски.

Величина навески зависит от содержания влаги в материале

Влага в %	Величина навески в г
0,0—0,7	20,0
0,7—1,5	10,0
1,5—3,0	5,0

В таких же условиях проводят контрольный опыт (без навески жира).

Содержание воды в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)T \cdot 100}{P}$$

где V_1 — количество миллилитров реактива Б, пошедшее на титрование в основном опыте;

V_2 — количество миллилитров реактива Б, пошедшее на титрование в контрольном опыте;

T — титр реактива Б, выраженный в граммах H_2O ;

P — навеска жира в г.

Если жир полностью не растворяется в реактиве А, к навеске приливают вначале 10 мл безводного хлороформа, содержимое колбы перемешивают и затем приливают 20 мл реактива А.

В этом случае при проведении контрольного опыта берут такое же количество хлороформа.

При определении содержания воды в темноокрашенных маслах, например в нерафинированных хлопковых, воду из них предварительно извлекают сухим метиловым спиртом.

Для этого около 30 г масла помещают в совершенно сухую делительную воронку, приливают в нее точно 20 мл метилового спирта и содержимое воронки взбалтывают. После разделения фаз спиртовой раствор сливают в колбу с пришлифованной проб-

кой и масло вторично обрабатывают точно 20 мл метилового спирта. Спиртовые вытяжки соединяют, перемешивают и для титрования отбирают точно 20 мл экстракта.

Для проведения контрольного опыта берут точно 20 мл метилового спирта, добавляют к нему 20 мл реактива А и смесь титруют реактивом Б.

При вычислении содержания воды в масле в этом случае пользуются формулой

$$x = \frac{(V_1 - V_2)T \cdot 100 \cdot 2}{P},$$

где 2 — коэффициент, учитывающий переход ко всему количеству воды в 40 мл метилового спирта.

Значения букв те же, что и в предыдущей формуле.

Реактив, находящийся в бюретке, не должен соприкасаться с воздухом. Удобно пользоваться автоматическими бюретками, (рис. 358), сообщаемыми с воздухом через защитные осушительные трубки.

Титрование можно также проводить и из обыкновенных бюреток, снабженных в верхней части хлоркальциевыми трубками, заполненными свежепрокаленным хлористым кальцием. Необходимо следить за тем, чтобы реактив в процессе титрования как можно меньше соприкасался с воздухом. Для этого кончик бюретки в процессе титрования нужно держать внутри колбы, горлышко которой плотно закрывается тампоном из гигроскопической ваты.

Метод Фишера позволяет быстро и точно определять содержание влаги в маслах и жирах. Продолжительность определения при анализе светлых масел составляет 10 мин, темных масел — 20 мин. Допустимая относительная погрешность $\pm 10\%$.

Приготовление реактивов

Реактив А. В трехлитровой склянке из темного стекла (с шлифованной пробкой) смешивают 1 л метилового спирта (безводного и перегнанного) с 1 л очищенного и безводного пиридина. Склянку погружают в лед (избегая попадания воды) и пропускают через смесь ток высушенной двуокиси серы до тех пор, пока привес содержимого склянки не достигнет 240 г. Затем раствор перемешивают встряхиванием и хранят в темном месте.

Двуокись серы получают действием концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор бисульфита натрия. Установка для получения и насыщения раствора двуокисью серы состоит из реакционного сосуда, системы поглотителей и сосуда для насыщаемого раствора (рис. 327).

Реакционный сосуд 1 представляет собой колбу Бунзена, закрытую резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно из отвер-

ствий вставляется капельная воронка с серной кислотой, во второе — стеклянная трубка с краном, которая служит для отвода избытка двуокиси серы. В сосуд 1 наливают насыщенный раствор бисульфита натрия и из капельной воронки спускают в него по каплям серную кислоту.

Выделяющуюся двуокись серы пропускают через систему, состоящую из U-образной трубки 2 с CaCl_2 , склянки 3 с H_2SO_4 и пустой склянки 4. Сосуд 5 для насыщения раствора представляет собой склянку из темного стекла с пришлифованной пробкой. Для насыщения раствора склянку закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно из отверстий вставляют стеклянную трубку, доходящую до дна сосуда, и во второе — трубку с CaCl_2 .

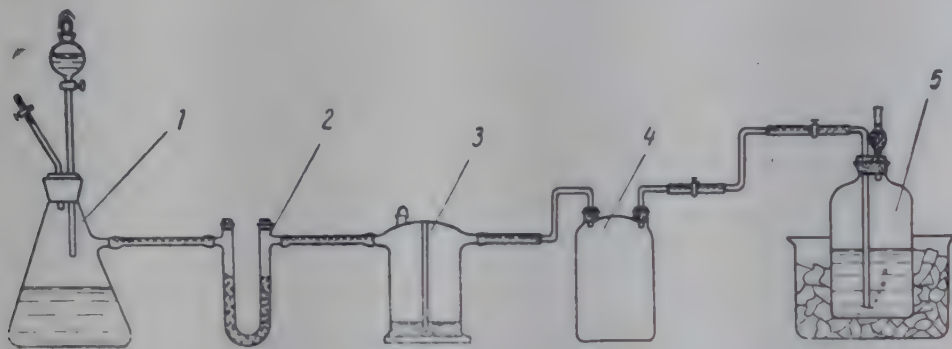


Рис. 327. Установка для приготовления реактива А

Реактив Б. 250 г йода растворяют в 2 л сухого метилового спирта при сильном встряхивании с помощью автоматического встряхивателя (см. т. 2, рис. 50). Раствор хранят в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

Установка титра раствора Б по стандартному раствору воды в метиловом спирте. В мерную колбу емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой отвешивают 1—1,3 г дистиллированной воды с точностью до $\pm 0,0004$ г и тотчас приливают в колбу до метки сухой метиловый спирт. После перемешивания раствора берут пипеткой в колбу с пришлифованной пробкой 20 мл этой смеси и приливают к ней из бюретки 20 мл реактива А. Смесь титруют реактивом Б до появления слабого красновато-коричневого цвета.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях. Отбирают пипеткой 20 мл метилового спирта в колбу с пришлифованной пробкой, приливают 20 мл реактива А и титруют реактивом Б, как описано выше.

Вычисление титра раствора в граммах H_2O (Т) производят по формуле

$$T = \frac{0,08 P}{V_1 - V_2},$$

где 0,08 — коэффициент, учитывающий количество воды в спирте;
Р — навеска воды в г;

V_1 — количество миллилитров реактива Б, пошедшее на титрование в основном опыте;

V_2 — количество миллилитров реактива Б, пошедшее на титрование в контрольном опыте.

Установка титра раствора Б по щавелевой кислоте. В колбу с пришлифованной пробкой отвешивают около 0,2 г х. ч. щавелевой кислоты с точностью до $\pm 0,0004$ г, отмеривают пипеткой 10 мл сухого метилового спирта и приливают в колбу. После растворения щавелевой кислоты приливают из бюретки в колбу 20 мл реактива А и смесь титруют реактивом Б до появления слабого красновато-коричневого цвета.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях. Отбирают пипеткой 10 мл метилового спирта в колбу с пришлифованной пробкой, приливают в нее 20 мл реактива А и титруют реактивом Б, как описано выше.

Вычисление титра раствора в граммах H_2O (Т) производят по формуле

$$T = \frac{0,2857 P}{V_1 - V_2},$$

где 0,2857 — коэффициент для пересчета навески щавелевой кислоты на воду;

Р — навеска щавелевой кислоты в г;

V_1 — количество миллилитров реактива Б, пошедшее на титрование в основном опыте;

V_2 — количество миллилитров реактива Б, пошедшее на титрование в контрольном опыте.

Реактив Фишера нестабилен, поэтому титр реактива Б необходимо проверять каждый раз перед работой. Реактив Фишера рекомендуется готовить в количестве, достаточном для применения в течение 30 дней.

Метиловый спирт. Метиловый спирт выдерживают не менее 24 ч над свежепрокаленной сернокислой медью (из расчета 150 г на 1 л) и перегоняют на установке, исключающей попадание в дистиллят атмосферной влаги. Собирают дистиллят, отгоняющийся при температуре 64,7—65,0°.

Пиридин. Товарный пиридин выдерживают в течение 15 дней над сухим едким калием (из расчета 150 г на 500 мл) и затем перегоняют, отбирая фракцию при 115—116°. Перегонку производят на установке, исключающей попадание атмосферной влаги в дистиллят.

Йод. Кристаллический йод подвергают двойной возгонке. Перед первой возгонкой йод растирают с КJ и СаО в соотношении 6:1:2. Кристаллы йода после первой возгонки растирают и возгоняют вторично. Полученные кристаллы йода измельчают в агатовой ступке и сушат над прокаленным CaCl_2 в течение 24 ч.

Вариант второй. В коническую колбу емкостью 50—100 мл с пришлифованным горлом приливают пипеткой 1 мл метанола и 5 мл хлороформа (обезвоженных). Колбу соединяют с насад-

кой микробюретки¹ и титруют реактивом Фишера до получения красновато-бурой окраски раствора. Слегка приоткрыв колбу, быстро вносят в нее навеску масла или жира. Колбу снова соединяют со шлифом насадки, оставляют на 2 мин и оттитровывают раствор масла до красновато-бурой окраски.

Величина навески зависит от предполагаемого содержания влаги в материале. При влажности материала до 0,1% навеска составляет 3—4 г; при влажности 0,1—0,3% берут на определение 2—3 г. Навеску отвешивают по разности весов с точностью до 0,1 г.

В таких же условиях проводят контрольный опыт (без навески жира).

Содержание влаги в процентах (х) вычисляют по формуле, приведенной на стр. 805.

Приготовление реактива Фишера [10]

Раствор А. В склянку из темного стекла помещают 750 мл метанола и 75 г йода. Смесь хорошо перемешивают и оставляют до полного растворения йода.

Раствор Б. Растворяют в 1500 мл метанола 240 мл пиридина в склянке с притертой пробкой. В хорошо охлажденный раствор добавляют 44 мл жидкого сернистого ангидрида, перемешивают и постепенно доводят температуру смеси до комнатной.

Для получения реактива Фишера смешивают в приборе для титрования (см. рис. 358) 145 мл раствора А и 330 мл раствора Б за 48 ч до применения.

Титр реактива устанавливают по дистиллированной воде. Для этого оттитровывают 1 мл метанола, как указано выше (не добавляя хлороформа), затем быстро вносят в колбу 0,02—0,04 г воды и титруют смесь до получения красновато-бурой окраски.

Титр реактива Фишера (Т) вычисляют по формуле

$$T = \frac{P}{V},$$

где Р — навеска воды в г;

V — количество миллилитров реактива Фишера, пошедшее на титрование воды.

Титр реактива проверяют перед работой.

Навеску воды можно брать с помощью капельницы с притертой пипеткой. При титровании удобно пользоваться лампой дневного света.

Жидкий сернистый ангидрид — 99,5%-ный из баллона. Сжигание его проводят в градуированной стеклянной ловушке, охлаждаемой смесью твердой углекислоты и метанола.

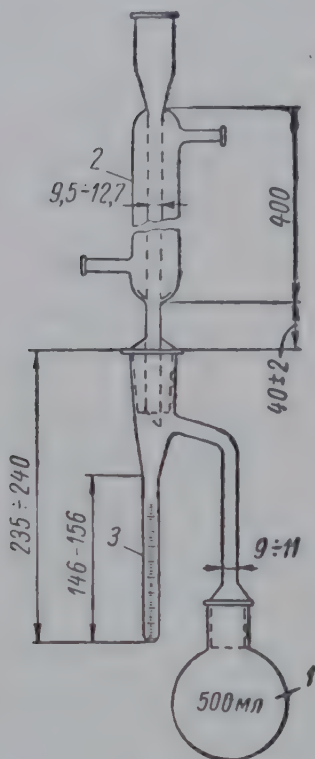
В настоящее время реактив Фишера можно получить в виде растворов А и Б через Союзреактив.

¹ На краник микробюретки с автоматической установкой нуля (рис. 358) надевают насадку со шлифом.

Определение влаги по методу Дина и Старка [1, 7]

Метод Дина и Старка служит для определения влаги путем отгонки воды в присутствии не смешивающегося с ней растворителя жира и применим ко всем обычным жирам и маслам, включая эмульсии.

Определение влаги производят в аппарате Дина и Старка (рис. 328), состоящем из круглодонной колбы 1 емкостью 500 мл с коротким горлом, водяного холодильника 2 и приемника 3 из термостойкого стекла емкостью 5 мл при 25°. Каждое деление приемника соответствует 0,1 мл.



Через внутреннюю трубку холодильника пропускают нихромовую или медную проволоку, нижний конец которой образует спираль такого диаметра, чтобы она могла свободно двигаться внутри холодильника и приемника.

Перед началом определения аппарат должен быть обработан хромовой смесью, промыт дистиллированной водой и тщательно высушен.

Величина навески анализируемого вещества зависит от примерного содержания в нем влаги, а именно:

Влажность в %	Величина навески в г
Менее 1	200
1—5	100
Более 5	25—50

Рис. 328. Аппарат Дина и Старка

Навеску исследуемого вещества помещают в круглодонную колбу, добавляют 100 мл насыщенного водой толуола или ксилола и перемешивают содержимое колбы вращением.

Собирают аппарат, как показано на рисунке, и заполняют приемник 3 взятым для анализа растворителем, приливая его через верх холодильника 2 до тех пор, пока растворитель не начнет перетекать в круглодонную колбу. Сверху холодильник неплотно закрывают ватой для предотвращения конденсации атмосферной влаги в трубке.

Нагревают колбу на электрической плитке или в масляной бане так, чтобы скорость отгонки была приблизительно 100 капель в минуту. Когда большая часть воды отгонится, повышают скорость отгонки приблизительно до 200 капель в минуту. Нагревание прекращают, когда уровень воды в приемнике перестанет увеличиваться в течение 30 мин. Проволочной спиралью удаляют

капли воды, приставшие к внутренней трубке холодильника и приемника, и смывают их приблизительно 5 мл толуола или ксилола.

Погружают приемник в воду при 25° приблизительно на 15 мин или до тех пор, пока слой толуола или ксилола не станет прозрачным, и отмечают объем воды в приемнике.

Содержание влаги в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 99,7}{P},$$

где V — объем воды в приемнике в мл;

99,7 — произведение плотности воды при 25° на 100;

P — навеска вещества в г.

Определение влаги интерферометрическим и рефрактометрическим методами [8]

Методы основаны на извлечении влаги из масла глицерином с последующим определением извлеченной воды по разности показателей преломления исходного глицерина и глицериновой вытяжки.

При низком содержании влаги в масле для точного ее определения пользуются интерферометрическим методом. В этом случае навеску масла в количестве 15—20 г и дистиллированный глицерин, разбавленный водой до концентрации 88—89%, в количестве 3—4 г отвешивают последовательно по разности весов в сухую взвешенную центрифужную пробирку. Закрывают пробирку пробкой и смесь взбалтывают в течение 5 мин путем повторных опрокидываний, избегая сильных встряхиваний, могущих вызвать образование стойкой эмульсии. Затем пробирку помещают в центрифугу и центрифугируют 1—2 мин. Вынимают пробирку, вновь взбалтывают 2 мин и вторично центрифугируют в течение 2 мин. После полного разделения слоев глицериновый экстракт переносят с помощью пипетки в одну из 20-миллиметровых кювет интерферометра. Во вторую кювету наливают исходный глицерин. После выравнивания температур производят отсчет рефрактометрической разности по барабану компенсаторного винта интерферометра. На основании пяти отсчетов вычисляют среднее значение рефрактометрической разности (Δm). Предварительно определяют (5 раз) рефрактометрическую разность для кювет интерферометра, заполненных исходным глицерином и вычисляют среднее значение ее (Δm_k).

Содержание влаги в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = 0,03 + \frac{K(\Delta m - \Delta m_k)P_1}{P},$$

где 0,03 — поправка, учитывающая распределение влаги между маслом и 88—89%-ным глицерином;

K — фактор;

Δm — рефрактометрическая разность для исходного глицерина и глицериновой вытяжки;

Δm_k — среднее значение рефрактометрической разности для кювет, заполненных исходным глицерином;

P_1 — навеска глицерина в г;

P — навеска масла в г.

Фактор K определяют экспериментально для каждого типа интерферометра. Для этого готовят несколько модельных образцов масла с различным содержанием влаги, определенным по методу Фишера или методу Дина и Старка. Образцы обрабатывают глицерином, как описано выше, и вычисляют фактор (K) по формуле

$$K = \frac{P(x - 0,03)}{(\Delta m - \Delta m_k) P_1},$$

где значения букв те же, что и в предыдущей формуле.

При работе с интерферометром необходимо жидкость с большим коэффициентом преломления наливать в кювету со стороны компенсаторного винта интерферометра. Так, например, при работе с интерферометром ИТР-1 исходный глицерин наливают в правую кювету, а при работе с интерферометром Цейсса — в левую.

При извлечении влаги из масла глицерином в указанных выше условиях устанавливается равновесие между влагой, содержащейся в масле, и влагой в глицерине. Содержание растворенной в масле воды при установившемся равновесии составляет около 0,03%. Поэтому при невысоком содержании воды в масле (менее 0,03%) совпадение интерференционных полос наступит ниже нулевого деления шкалы интерферометра. В этом случае глицериновый экстракт наливают в кювету со стороны компенсаторного винта интерферометра.

Для менее точных определений влаги в масле (при высоком ее содержании) можно пользоваться рефрактометром ИРФ-22. При работе с рефрактометром берут навеску масла 10—15 г и навеску глицерина 1—2 г. Далее ход анализа такой же, как при работе с интерферометром. После центрифугирования и разделения слоев наносят с помощью пипетки глицериновый экстракт на призму рефрактометра ИРФ-22 и определяют его показатель преломления. При той же температуре определяют показатель преломления исходного глицерина. На основании пяти отсчетов вычисляют среднее значение рефрактометрической разности Δn .

Содержание влаги в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = 0,03 + \frac{\Delta n \cdot 760 \cdot P_1}{P},$$

где 0,03 — поправка, учитывающая распределение влаги между маслом и 88—89%-ным глицерином;

Δn — разность между показателями преломления исходного глицерина и глицеринового экстракта;

760 — фактор;

P_1 — навеска глицерина в г;

P — навеска масла в г.

Интерферометрический метод, как и метод Дина и Старка, не рекомендуется применять для определения влаги в маслах, содержащих большое количество низкомолекулярных, растворимых в воде жирных кислот (масла с высоким кислотным числом из подвергшихся сильному самосогреванию семян, кокосовое масло с высоким кислотным числом и т. п.).

Интерферометрический метод, кроме того, не дает достаточно точных результатов при определении небольших количеств воды в нерафинированных хлопковых маслах, так как некоторые компоненты нежирового комплекса таких масел частично растворяются в глицерине.

В отличие от этих двух методов метод Фишера более универсален с точки зрения возможности точного определения небольших количеств влаги в растительных маслах и жирах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗИНА И ДРУГИХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ МАСЛАХ

Метод основан на связывании воды в исходном масле небольшим количеством фосфорного ангидрида и высушивании навески обезвоженного масла в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса [9].

В колбу или склянку емкостью 30—50 мл с притертой пробкой помещают около 10 мл масла; сюда же быстро добавляют 200—300 мг чистого фосфорного ангидрида (во избежание его увлажнения) и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Затем в предварительно высушенный охлажденный и взвешенный стеклянный бюкс берут из колбы на аналитических весах 3,5—4,5 г отстоявшегося масла.

Бюкс с маслом сушат в вакуум-сушильном шкафу при 58—60° и вакууме 600—630 мм рт. ст. до постоянного веса. При этом нужно следить, чтобы не было разбрызгивания масла.

Взвешивание производят через каждые 30 мин.

Количество бензина в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(P_1 - P_2) \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес бюкса с маслом до сушки в г;

P_2 — вес бюкса с маслом после сушки в г;

P — навеска обезвоженного масла в г.

Допускаемое расхождение между параллельными определениями не выше $\pm 0,01\%$.

Пересчет на исходное масло производят по формуле

$$y = \frac{x(100 - \text{Вл})}{100},$$

где y — содержание бензина в исходном масле в %;

Вл — содержание собственно влаги в масле в %.

Этот метод не дает представления о точном содержании бензина в маслах, в состав которых входят летучие вещества иной природы, например низкомолекулярные свободные жирные кислоты.

Присутствие бензина в экстракционном масле обнаруживают также при температуре вспышки (стр. 879).

ЛИТЕРАТУРА

1. Технохимический контроль и учет производства в маслодобывающей и жиросперерабатывающей промышленности, т. 1, М., Пищепромиздат, 1958.
 2. Нааб А. Я. и Мирославская Г. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1961, № 8, стр. 33.
 3. Ржехин В. П., Чудновская М. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1953, № 1, стр. 22.
 4. Mehlenbacher V. C., The Analysis of Fats and Oils, The Garrard Press, 1960.
 5. Беспятов М. П., Жолобова В., Овчаренко В. Е. Маслоб.-жир. пром-сть, 1959, № 11, стр. 21.
 6. Кафка Б. В. Тр. ВНИИ кондит. пром-сти, вып. 15, 1960, стр. 125—137.
 7. A.O.C.S. Official Method Ca 2a—45, 1946.
 8. Зайченко П. З., Ржехин В. П., Погонкина Н. И. Ж. прикл. химии, 1937, т. 10, вып. 5, стр. 908.
 9. Prevot A., Cabesa F., Revue Française des Corps Gras, № 1, 1960, 34—38.
 10. Львов А. М., Климова В. А., Палий А. И. Ж. аналит. химии, т. 19, 1964, вып. 11, стр. 1366—1371.
-

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЖИРАМ ВЕЩЕСТВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕОМЫЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Неомыляемыми называют вещества, которые присутствуют в масле в растворенном состоянии и после омыления масла спиртовыми растворами едких щелочей извлекаются петролейным или диэтиловым эфиром и не улетучиваются во время сушки. Для анализа большинства растительных масел и животных жиров с незначительным содержанием неомыляемых применяют обычно петролейный эфир, а для масел с большим содержанием неомыляемых и для жиров морских животных и рыб — диэтиловый эфир, так как часть неомыляемых веществ, содержащихся в них, плохо растворима в петролейном эфире¹. К числу неомыляемых веществ обычно относят: стеролы, углеводороды, некоторые пигменты, свободные высшие алифатические спирты, спирты восковых эфиров, токоферолы и др. (ч. I, раздел I).

В табл. 182 приведено возможное содержание неомыляемых веществ в некоторых маслах и жирах [1, 2, 3, 4].

Определение содержания неомыляемых веществ с применением петролейного эфира

Рекомендуются два варианта метода: первый — для оперативного контроля, второй, который дает более точные результаты, для исследовательской работы [5].

Вариант первый. Отвешивают в колбу для омыления $5 \pm 0,005$ г профильтрованного при $70-75^\circ$ жира. В колбу приливают 50 мл 2 н. спиртового раствора КОН, присоединяют воздушный холодильник и содержимое колбы омыляют при кипячении в течение часа, периодически встряхивая. Далее прибавляют через холодильник 50 мл дистиллированной воды и, если при этом жидкость окажется мутной, омыляют вторично в течение 30 мин.

¹ При количественном определении стеролов, токоферолов и каротиноидов применяют также диэтиловый.

Затем содержимое колбы количественно переносят в делительную воронку и экстрагируют неомыляемые вещества петролейным эфиром, перегоняющимся при температуре 40—60°. В случае образования эмульсии при энергичном встряхивании жидкости в воронке, осторожно, по внутренней стенке воронки, добавляют к эфирному раствору небольшое количество спирта (5—10 мл) или 2—3 капли 5%-ного раствора КОН.

Таблица 182

Наименование масла или жира	Содержание неомыляе- мых веществ в %	Наименование масла или жира	Содержание неомыляе- мых веществ в %
Арахисовое	0,2—0,9	Рапсовое	0,6—1,4
Горчичное	0,7—1,4	Сафлоровое	0,3—1,4
Какао	0,2—1,1	Соевое	0,4—1,6
Касторовое	0,3—1,0	Тунговое	0,9—1,3
Кокосовое	0,2—0,6	Хлопковое	0,4—1,5
Конопляное	0,8—1,0	Чайное	До 1,5
Кукурузное	0,8—2,5	Бараний	До 1,0
Кунжутное	0,9—2,5	Говяжий	До 1,0
Льняное	0,5—1,9	Свиной	До 0,8
Оливковое	0,5—1,8	Тресковый	3,3—4,7
Пальмовое	0,2—1,0	Китовый (финвалов, синих китов, сейва- лов и горбачей) . .	1,4—1,9
Пальмоядровое	0,2—1,0		
Перилловое	0,3—1,5		
Подсолнечное	0,3—1,5		

Экстракцию проводят три раза, приливая всякий раз по 50 мл петролейного эфира. Эфирные вытяжки объединяют, промывают сначала 50%-ным спиртом, содержащим небольшое количество щелочи, затем для окончательного удаления следов мыла — 50%-ным спиртом без щелочи (на промывку берут по 25 мл спирта). Промывку продолжают до получения в присутствии фенолфталеина бесцветной промывной жидкости (после разбавления ее водой). Эфирный раствор переносят в предварительно высушенную и взвешенную коническую колбу, растворитель отгоняют и остаток в колбе высушивают до постоянного веса при 80°.

Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 15 мин. За постоянный принимают вес, который после 15-минутной сушки отличается от предыдущего менее чем на 0,001 г.

Содержание неомыляемых веществ в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес остатка после высушивания в г;

P — навеска масла в г.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями 0,2%.

Вариант второй. Отвешивают на аналитических весах около 5 г профильтрованного при 70—75° и хорошо перемешанного жира в коническую колбу емкостью 250 мл. В колбу приливают 30 мл спирта и 5 мл 50%-ного водного раствора КОН, присоединяют воздушный холодильник и кипятят содержимое в течение 1 ч до полного омыления.

После охлаждения содержимое колбы количественно переносят в делительную воронку емкостью 500 мл, куда предварительно наливают 20 мл теплой дистиллированной воды. Затем приливают 5 мл спирта и добавляют еще 20 мл холодной воды. Колбу ополаскивают 50 мл петролейного эфира (темп. кип. 40—60°), который сливают в делительную воронку после охлаждения ее содержимого до комнатной температуры. Делительную воронку закрывают пробкой, энергично встряхивают в течение 1 мин (периодически удаляя пары эфира через краник) и оставляют в покое до расслоения жидкости в воронке. Мыльный раствор сливают в колбу, а экстракт переводят в другую делительную воронку емкостью 500 мл. Экстракцию неомыляемых веществ повторяют еще шесть раз, употребляя каждый раз по 50 мл петролейного эфира.

Объединенные эфирные вытяжки, промывают порциями (по 25 мл) 50%-ного спирта до нейтральной реакции промывных вод (по фенолфталеину). Эфирный раствор профильтровывают в предварительно высушенную и взвешенную коническую колбу емкостью 250 мл. Растворитель частями отгоняют и остаток в колбе высушивают до постоянного веса при 80°. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 15 мин.

Содержание неомыляемых веществ в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес остатка после высушивания в г;

P — навеска масла в г.

Во избежание ошибки за счет возможного присутствия в неомыляемых веществах жирных кислот высушенный остаток растворяют в 25 мл теплого (50°) предварительно нейтрализованного спирта и титруют из микробюретки 0,02 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Содержание собственно неомыляемых веществ в процентах (x_1) в масле вычисляют по формуле

$$x_1 = x - \frac{V \cdot K \cdot 0,00564 \cdot 100}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,02 н. раствора КОН, пошедшее на титрование;

K — поправка к титру 0,02 н. раствора КОН;
0,00564 — количество жирных кислот (в пересчете на олеиновую кислоту), соответствующее 1 мл 0,02 н. раствора КОН, в г;

P — навеска взятого для определения масла в г.

Определение содержания неомыляемых веществ методом экстракции сухих бариевых мыл

Метод основан на экстракции безводным петролейным эфиром сухих бариевых мыл, полученных после омыления жира.

Для определения отвешивают на аналитических весах в колбу для омыления около 1 г исследуемого жира. В колбу приливают 60 мл 1,5 н. спиртолуолового (1:1) раствора NaOH и смесь кипятят в течение 1 ч с воздушным холодильником. Затем омыленный продукт переносят в фарфоровую чашку и осаждают при перемешивании насыщенным раствором баритовой воды и хлорида бария образующиеся баритовые мыла.

Фарфоровую чашку с содержимым помещают на кипящую водяную баню и жидкость испаряют при осторожном помешивании стеклянной палочкой во избежание образования корки из баритовых мыл. Полученные бариевые мыла высушивают под вакуумом при 60° в течение 2 ч и разрыхленный сухой порошок переносят количественно в патрон из фильтровальной бумаги для экстракции в аппарате Зайченко петролейным эфиром.

Извлечение неомыляемых веществ обычно заканчивается по истечении 2,5—3 ч. Неомыляемые вещества в экстракционной колбе (после отгонки растворителя) высушивают до постоянного веса при 100°. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 30 мин.

Содержание неомыляемых веществ в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес неомыляемых веществ в г;

P — навеска масла в г.

Результаты, получаемые по этому методу, на 10—20% выше результатов, получаемых по описанным выше методам (стр. 815—817), что объясняется более полным извлечением неомыляемых веществ при экстракции сухих бариевых мыл в экстракционном аппарате. Метод применяется для исследовательской работы.

Определение содержания неомыляемых веществ в жирах морских животных и рыб

В колбу для омыления отвешивают 3—5 г профильтрованного жира, приливают 40 мл 2 н. спиртового раствора КОН и омыляют содержимое при кипячении с воздушным холодильни-

ком в течение 1 ч, периодически встряхивая. Еще теплый раствор переносят с помощью 120 мл дистиллированной воды в делительную воронку, охлаждают и экстрагируют неомыляемые вещества свободным от перекисей диэтиловым эфиром. После сильного встряхивания содержимое воронки оставляют до полного разделения слоев жидкости. В случае образования эмульсии добавляют осторожно по стенкам воронки 3—5 мл спирта. Затем нижний слой сливают, а эфирную вытяжку переносят в другую делительную воронку, в которую добавлено 40 мл дистиллированной воды. Экстракцию неомыляемых веществ проводят три раза порциями по 50 мл эфира.

Объединенные эфирные вытяжки сильно встряхивают с находящейся в воронке водой и после отстаивания воду удаляют. Если в эфирном растворе обнаружатся твердые суспендированные частицы, его профильтровывают и фильтр промывают небольшим количеством эфира. Эфирный раствор промывают дважды 40 мл 0,5 н. водной КОН и затем дистиллированной водой (по 40 мл) до нейтральной реакции (по фенолфталеину).

Далее раствор неомыляемых переносят во взвешенную колбу и отгоняют эфир на водяной бане по возможности полнее. Остаток в колбе высушивают до постоянного веса при 100°. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие через 15 мин.

Удалять остатки эфира можно также и при 70—80°. В этом случае вносят в эфирные вытяжки обезвоженный сернокислый натрий, осторожно взбалтывают и оставляют стоять в течение 20—30 мин. Затем эфирный раствор количественно отфильтровывают во взвешенную колбу, эфир отгоняют, а остаток высушивают до постоянного веса при 70—80°.

Содержание неомыляемых веществ в процентах (х) вычисляют по формуле, приведенной на стр. 817. Присутствие жирных кислот в неомыляемых веществах контролируют, как указано там же.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями 0,2%.

Определение содержания неомыляемых веществ в микробных жирах

Отвешивают в колбу для омыления около 1 г профильтрованного при 70—75° жира, приливают 50 мл 2 н. спиртового раствора КОН, присоединяют воздушный холодильник и содержимое колбы кипятят в течение 3 ч. После этого прибавляют 50 мл воды и производят вторичное омыление в течение 1,5—2 ч. Содержимое колбы количественно переносят в делительную воронку и экстрагируют неомыляемые вещества петролейным эфиром (темп. кип. 40—60°) пять раз: два раза — приливая по 50 мл и три раза — по 30 мл петролейного эфира. Эфирные вытяжки соединяют, промывают сначала 50%-ным спиртом, содержащим

небольшое количество щелочи, затем для окончательного удаления следов мыла — 50%-ным спиртом без щелочи. Промывку продолжают до прекращения окрашивания промывной жидкости от прибавления фенолфталеина, применяя каждый раз по 25 мл спирта.

Эфирный раствор переносят в предварительно высушенную и взвешенную коническую колбу, растворитель отгоняют и остаток в колбе высушивают до постоянного веса при 80°.

Содержание неомыляемых веществ в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес остатка после высушивания в г;

P — навеска масла в г.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями 0.2%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СТЕРОЛОВ

Стеро́лы (стр. 45) входят в состав неомыляемой части жиров и масел. В табл. 183 приведено общее содержание стеролов в некоторых маслах и жирах [6, 7, 43].

Таблица 183

Наименование масла или жира	Содержа- ние стере- лов в %	Наименование масла или жира	Содержа- ние стере- лов в %
Арахисовое	0.19—0.25	Подсолнечное рафини- рованное	0.08—0.11
Какао	0.17—0.20	Пшеничных зароды- шей	1.3—5.6
Касторовое	0.5	Рапсовое	0.35—0.50
Кокосовое	0.06—0.08	Рисовых отрубей	0.75
Кукурузное	0.58—1.0	Соевое	0.15—0.48
Кунжутное	0.43—0.55	Хлопковое	0.26—0.57
Льняное	0.37—0.48	Коровье	0.24—0.50
Маковое	0.25	Бараний	0.03—0.10
Оливковое	0.23—0.31	Говяжий	0.08—0.14
Пальмовое	0.03	Свиной (лярд)	0.11—0.12
Пальмоядровое	0.06—0.12	Рыбий	0.3
Подсолнечное нерафи- нированное	0.09—0.12		

Определение содержания стеролов может быть выполнено методом адсорбционной хроматографии (стр. 214) и химическим методом. Последний основан на способности стеролов образовывать с дигитонином ($C_{56}H_{92}O_{29}$) нерастворимые комплексы (дигитониды).

Для определения суммарного содержания стеролов, находящихся в свободном состоянии и в связанном состоянии в форме

стеридов (стр. 47), навеску жира предварительно омыляют. Для омыления [8] берут около 10 г жира, приливают 30 мл 2 н. спиртового раствора КОН и смесь нагревают на водяной бане в колбе с воздушным холодильником в течение 1 ч. После омыления (раствор должен быть прозрачным) добавляют 50 мл дистиллированной воды, спирт удаляют до исчезновения запаха и остаток обрабатывают в делительной воронке свободным от перекисей диэтиловым эфиром пять — шесть раз порциями по 30 мл.

В случае образования эмульсии ее разрушают несколькими миллилитрами этилового спирта (5—10 мл) или добавлением NaCl.

Эфирные вытяжки объединяют, эфир отгоняют, а остаток вновь омыляют и обрабатывают диэтиловым эфиром, как описано выше. Затем эфирный раствор промывают водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушат Na_2SO_4 , фильтруют, отгоняют эфир и высушивают неомыляемые вещества при 100° до постоянного веса. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 15 мин.

Высушенную навеску неомыляемых веществ растворяют в 50 мл абсолютного спирта. Переносят 10 мл этого раствора в коническую колбочку (емкостью 50 мл), добавляют 9 мл 1%-ного раствора дигитонина в 80%-ном этиловом спирте, хорошо перемешивают осторожным вращением колбы, закрывают ее пробкой и ставят на 16 ч в холодильник.

Далее фильтруют содержимое колбы под вакуумом через предварительно высушенный и взвешенный фильтр с пористой пластинкой (№ 2 или 3). Тщательно промывают колбу, стенки фильтра и осадок последовательно 10 мл 80%-ного спирта, ацетона, хлороформа и затем горячей водой до тех пор, пока не прекратится вспенивание дигитонина под пластинкой фильтра. После промывки водой осадок еще раз промывают 10 мл ацетона. Жидкость отсасывают возможно полнее и фильтр с осадком дигитонидов высушивают при 105° до постоянного веса.

Содержание стеролов в процентах (х) в пересчете на ситостерины вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 25,3 \cdot 5}{P},$$

где P_1 — вес дигитонидов после высушивания в г;

25,3 — коэффициент пересчета дигитонидов на стеролы, умноженный на 100;

5 — аликвотная часть раствора, взятая на анализ, в мл (отношение 50/10 мл);

P — навеска жира в г.

Если вес высушенного осадка дигитонидов более 0,065 г, анализ необходимо повторить с меньшей навеской жира.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ТОКОФЕРОЛОВ (ВИТАМИНА Е) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Одной из составных частей неомыляемой фракции жиров и масел является витамин Е. Он представляет собой смесь различных форм токоферола, обладающих биологической или антиокислительной активностью (стр. 60). Все формы токоферола легко окисляются, и поэтому важно знать содержание активной, неизменной части витамина в пробе. Для анализа пробы непригодны методы, основанные на окислении токоферолов, так как при этом одновременно с неизменными токоферолами определяют и их продукты окисления, не обладающие витаминной активностью.

В обычных растительных маслах содержание токоферолов колеблется (табл. 184) в широких пределах, однако редко превышает 4—5 мг на 1 г масла (400—500 мг%).

Таблица 184 [11—16]

Наименование масла	Содержание витамина Е в мг%	Наименование масла	Содержание витамина Е в мг%
Масляный концентрат витамина Е из пшеничных зародышей	220—334 255 150—550	Хлопковое рафинированное	83—90 83,5—108,6 87—145,8
Соевое	104—118 99—117,5 118—159 92—280	Кукурузное	91 87—250 100—120
Соевое рафинированное	107 92—190 99,5	Подсолнечное	68—116 50—68 70 66—73
Хлопковое	96—126 83—110 81—86 92—160,5	Подсолнечное рафинированное	60,5 42—62
Хлопковое гидратированное	81—120	Арахисовое	19,5 34—59
		Арахисовое рафинированное	21—51
		Кунжутное	60—65

Для определения общего содержания токоферолов в маслах и жирах наиболее широко используется метод, основанный на восстановлении токоферолами хлорного железа и на образовании двухвалентным железом с α , α' -дипиридилем или ортофенантролином продукта рубиново-красного цвета.

Реакция не является специфичной только для токоферолов, и поэтому большое значение имеет подготовка пробы к анализу путем омыления пробы и экстракции неомыляемых. Действие

щелочи приводит к разрушению токоферолов тем больше, чем длительнее ее воздействие и выше концентрация. Омыление в мягких условиях на холоде приводит к переходу токоферолов в их окисленные формы — токоферилхиноны, которые не восстанавливают хлорное железо.

Для определения содержания токоферолов омыление проводят в токе азота в колбе емкостью 50 мл с воздушным холодильником при нагревании на водяной бане. К навеске масла около 3 г добавляют пирогаллол в количестве $\frac{1}{10}$ от веса взятого для анализа масла, приливают 12 мл метилового спирта и нагревают до кипения [9]. Затем добавляют 3 мл 60%-ного водного раствора КОН и кипятят в течение 10—12 мин до полного омыления. Содержимое колбы переносят двойным объемом воды в делительную воронку емкостью 500 мл. Неомыляемые вещества экстрагируют диэтиловым эфиром три раза по 45 мл. Экстракция после омыления должна проводиться как можно быстрее. Если при этом образуется эмульсия, ее разрушают добавлением по каплям 1—2 мл метилового спирта. Если после добавления спирта расслоение не улучшится, то пробу следует повторить. Объединенный экстракт промывают 1—2 раза 45 мл дистиллированной воды, один раз 5%-ным водным раствором КОН для удаления пирогаллола, затем снова водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину). Эфирный экстракт переносят в колбу, сушат безводным сернистым натрием, фильтруют через бумажный фильтр, эфир отгоняют в токе азота и остаток высушивают под вакуумом.

При анализе растительных масел является обязательной очистка пробы от каротиноидов. Исключение составляют лишь масла с низким содержанием каротиноидов (до 0,5 мг %).

Для отделения от каротиноидов высушенный остаток растворяют в 10 мл бензола, пропускают через колонку с диатомитом высотой 30 мм (рис. 329) и промывают колонку 15—20 мл бензола. Элюирование прекращают, когда элюат будет оставаться бесцветным при добавлении нескольких капель растворов α , α' -дипиридила и хлорного железа. Бензол отгоняют в токе азота и пробу высушивают под вакуумом. Полученный осадок растворяют в 10 мл растворителя (спирт, дихлорэтан). Разведением основного раствора готовят пробы для колориметрирования: к 0,5—4 мл его (в зависимости от содержания токоферола в пробе) добавляют растворитель до объема 4 мл. Приливают по каплям 1 мл раствора α , α' -дипиридила и 1 мл раствора хлорного железа. Реакцию проводят в темноте, измерения производят по отношению к контрольной пробе через 3 мин после добавления раствора хлорного железа на спектрофотометре (рис. 330) в интервале 400—580 м μ или фотоэлектроколориметре с зеленым фильтром ($\lambda_{эфф} = 520$ м μ). Содержание токоферолов (C_x) в граммах на литр анализируемой пробы в пересчете на α -токоферол опреде-

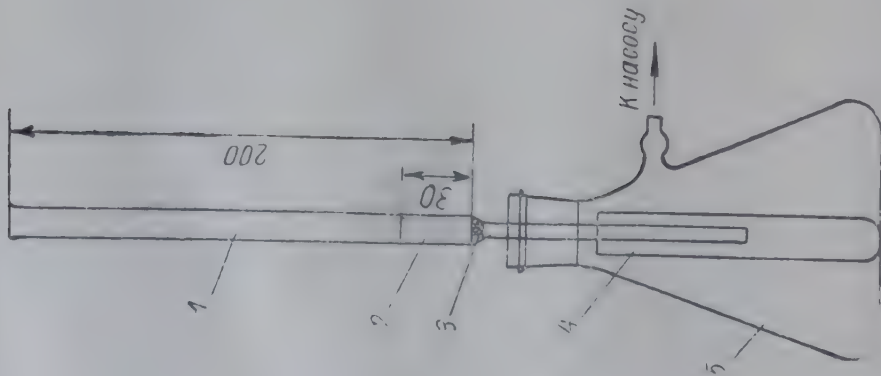


Рис. 329. Установка для очистки токоферолов:

1 — колонка; 2 — слой диатомита; 3 — слой стеклянной ваты; 4 — приемник; 5 — колба Бунзена

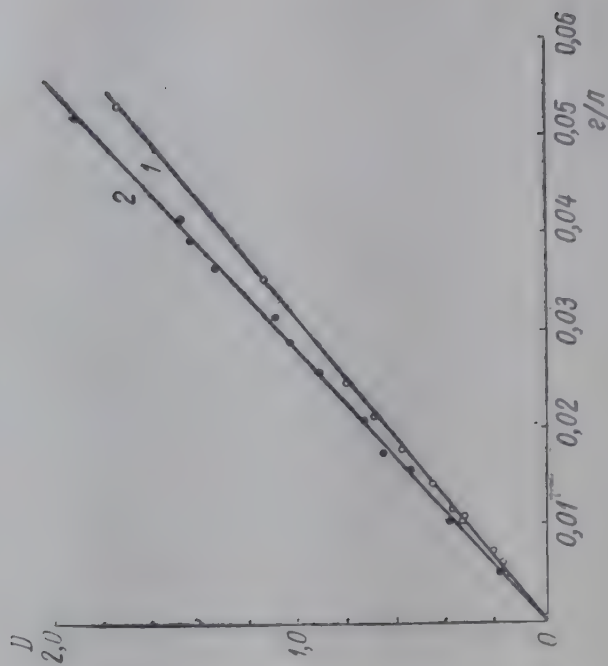


Рис. 331. Градуировочные кривые для определения токоферолов (в пересчете на α -токоферол) при проведении реакции в растворах: 1 — спирта; 2 — дихлорэтана (СФ-2М, $d = 1 \text{ см}$)

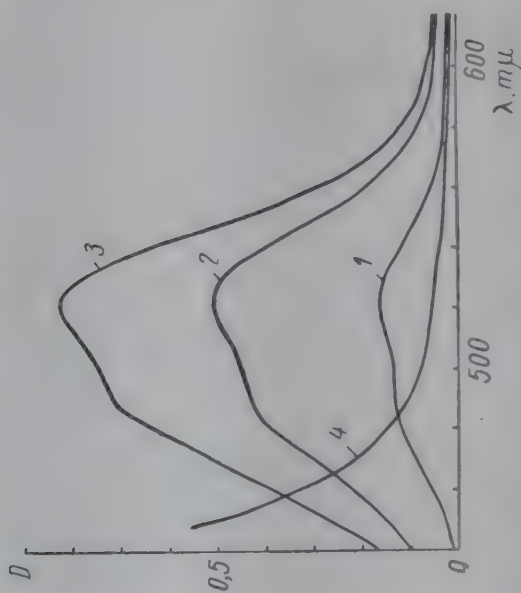


Рис. 330. Спектры поглощения продуктов окислительной реакции растворов в дихлорэтано, содержащих в 1 л α -токоферолов (в г): 1 — 0,009; 2 — 0,014; 3 — 0,0235; 4 — спектр поглощения контрольной пробы (СФ-2М, $d = 1 \text{ см}$)

ляют по градуировочным кривым (рис. 331, 332). Содержание их в процентах к весу пробы (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{6 C_x}{P a},$$

где 6 — объем анализируемого раствора в мл;

P — навеска пробы в г;

a — количество основного раствора, взятое для определения, в мл.

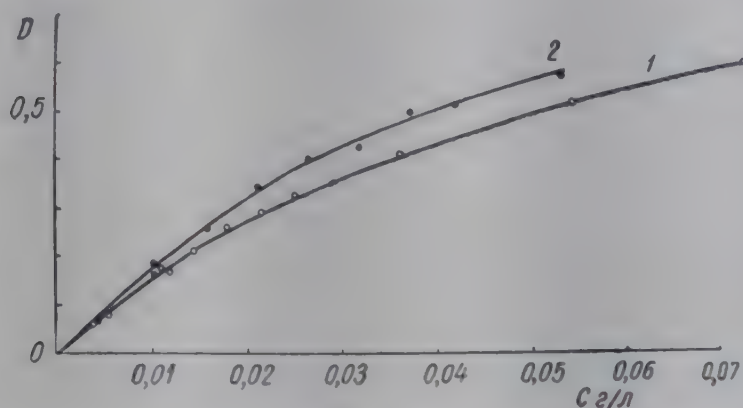


Рис. 332. Градуировочные кривые для определения токоферолов (в пересчете на α -токоферол) при проведении реакции в растворах:

1 — спирта; 2 — дихлорэтана (ФЭК-М, $d = 1$ см)

При измерениях на спектрофотометре можно также, зная оптическую плотность (D) продукта колориметрической реакции при $\lambda = 520$ мμ, вычислить его коэффициент поглощения (K) при этой длине волны по формуле

$$K = \frac{D}{C d},$$

где C — концентрация анализируемого раствора в г/л;
 d — толщина слоя раствора в см.

По известному значению коэффициента поглощения ($K_{ст}$) продукта колориметрической реакции α -токоферол вычисляют содержание токоферолов в процентах (x) к весу пробы по формуле

$$x = \frac{K \cdot 100}{K_{ст}},$$

Контрольная проба состоит из 4 мл растворителя, 1 мл раствора α , α' -диниридила и 1 мл раствора хлорного железа. Для измерений на фотоэлектроколориметре ее объем увеличивают вдвое для заполнения двух кювет. Оптическая плотность контрольной пробы в слое 1 см, измеренная по отношению к чистому растворителю, не должна превышать 0,1, в противном случае нужно считать реагенты непригодными для анализа.

При анализе проб с малым содержанием токоферолов и большим содержанием стеролов последние необходимо удалить из пробы перед хроматографической очисткой ее на колонке с диатомитом [10]. Для этого растворяют неомыляемые в кипящем метиловом спирте и переносят 12 мл раствора в центрифужную пробирку емкостью 15 мл. Охлаждают до -10° , отделяют осадок центрифугированием в охлажденной камере центрифуги и сливают раствор. Осадок растворяют в 5 мл горячего метанола и дважды повторяют процесс отделения его на центрифуге. Объединенный раствор неомыляемых в метиловом спирте упаривают и сушат под вакуумом. Полученный осадок неомыляемых, свободных от стеролов, растворяют в бензоле для хроматографической очистки.

Градуировочную кривую строят на основании результатов анализа проб с известным содержанием токоферола. В качестве интернационального стандарта витамина Е принят синтетический α -токоферилацетат. Можно пользоваться масляными растворами витамина Е, эталонированными по α -токоферилацетату. Для этого пробу омыляют и выделяют неомыляемые описанным выше способом. Осадок растворяют в чистом растворителе (спирте, дихлорэтано) для получения основного раствора, содержащего около 0,5 г α -токоферола в одном литре. Из этого раствора разведением получают стандартные растворы с содержанием α -токоферола 0,005—0,05 г в литре и проводят колориметрическую реакцию. Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность (D) — количество граммов α -токоферола в одном литре анализируемого раствора (Cx).

При измерении на спектрофотометре СФ-2М наблюдается линейная зависимость оптической плотности от содержания α -токоферола (см. рис. 331). Коэффициент поглощения $K_{ст}$ продукта колориметрической реакции α -токоферола в растворах дихлорэтана равен 34 ± 1 , а в спирте — $32,0 \pm 0,5$.

При измерении на фотоэлектроколориметре ФЭК-М наблюдается отклонение от линейности (см. рис. 332), коэффициент поглощения зависит от изменения и толщины слоя анализируемого раствора и его концентрации.

Приготовление реактивов

Диэтиловый эфир, свободный от перекисей, получают обработкой его насыщенным раствором сернокислого закисного железа с последующей промывкой водой, сушкой CaCl_2 и перегонкой.

Бензол, свободный от тиофена, получают встряхиванием его с концентрированной серной кислотой (80 мл H_2SO_4 на 1 л бензола) в течение 30 мин в делительной воронке. Обработку новыми порциями кислоты повторяют до полного ее обесцвечивания.

Бензол отделяют, промывают водой, сушат CaCl_2 и перегоняют. При добавлении некоторого количества растворов FeCl_3 и α , α' -дипиридила в спирте он не должен давать розовой окраски.

Диатомит (размолотый) обрабатывают 2 н. раствором соляной кислоты при кипячении на водяной бане в течение 2 ч, отфильтровывают и промывают дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион хлора, сушат при 120° в течение 3 ч, измельчают и просеивают через сито (1600 отверстий на 1 см^2).

Дихлорэтан промывают 5%-ным раствором щелочи, затем водой до нейтральной реакции, сушат P_2O_5 и перегоняют, отбирая фракцию, кипящую при $83,8^\circ$.

Раствор хлорного железа — 0,2%-ный раствор FeCl_3 в абсолютном этиловом спирте.

Раствор α , α' -дипиридила — 0,5%-ный раствор α , α' -дипиридила в абсолютном этиловом спирте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛА

Методы определения каротиноидов и хлорофилла в жирах и маслах описаны соответственно на стр. 508 и 509.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОСКОВ И ВОСКОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ [17, 18]

Методика определения содержания восков основана на способности их выпадать из масел при относительно низких плюсовых температурах. При этом вместе с восками могут быть выделены и другие вещества, сопутствующие жирам, которые по своему строению и свойствам близки к воскам. К таким веществам могут быть отнесены сложные эфиры каротиноидов («цветные» воски), некоторые стериды, фосфатиды, высокомолекулярные углеводороды и другие вещества. Поэтому осадки, выпадающие из масла при охлаждении, могут содержать некоторые количества перечисленных выше веществ.

Для определения воскоподобных веществ в стакан емкостью 250 мл помещают 200 г масла и выдерживают его в холодильнике при температуре 0° в течение 16 ч. Выпавший осадок отфильтровывают при 0° через складчатый бумажный фильтр и вместе с фильтром переносят в бумажный патрон, который помещают в экстрактор 2 (рис. 333). К экстрактору присоединяют холодильник 1, в рубашку 6 экстрактора и в холодильник подают воду с температурой $1-3^\circ$. Затем в приемную колбу 4 емкостью 250 мл и в экстрактор 2 наливают необходимое количество петролейного эфира (с темп. кип. $40-60^\circ$). Эфир в приемной колбе нагревают до кипения и обезжиривают осадок, как обычно (т. 2,

стр. 118). По окончании извлечения из осадка жира, свободных жирных кислот и фосфатидов открывают кран 3, сливают из экстрактора растворитель в приемную колбу и отсоединяют ее от аппарата.

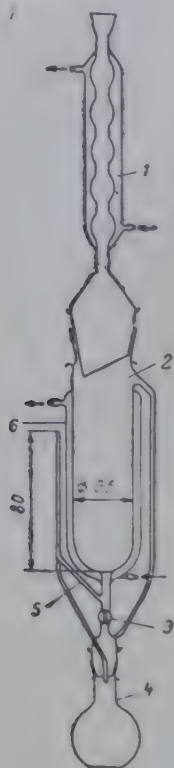


Рис. 333. Прибор для выделения восков

Для окончательного удаления остатков растворителя из экстрагируемого материала в рубашку экстрактора вместо холодной воды пропускают горячую (80—85°). Затем присоединяют к экстрактору новую приемную колбу и экстрактор заполняют этиловым спиртом в нужном количестве; подачу горячей воды в рубашку экстрактора во время заполнения его спиртом временно прекращают. При температуре кипения спирта происходит растворение восков и воскоподобных веществ; раствор через сифон выводится из экстрактора и собирается в приемной колбе. После полного извлечения восков, которое проверяется нанесением капли спирта на часовое стекло (капля спирта после охлаждения должна оставаться прозрачной), открывают кран и весь спирт из экстрактора сливают в приемную колбу.

Для кристаллизации воска из спиртового раствора приемную колбу помещают на 16 ч в холодильник при 0°. Образовавшийся осадок отфильтровывают через взвешенный тигель с пористой пластинкой № 1 или 2 с вложенным в него бумажным фильтром. Осадок восков три раза промывают чистым этиловым спиртом, охлажденным до 0°. Промытый осадок высушивают до постоянного веса при температуре 75°.

Содержание восков и воскоподобных веществ в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес осадка восков и воскоподобных веществ в г;
 P — навеска масла в г.

После отделения осадка от масла необходимо проверить полноту извлечения восков повторным охлаждением того же масла при указанных выше условиях. В случае дополнительного выделения осадка анализ повторяют с новой навеской масла. В этом случае экспозицию при 0° увеличивают до 24 ч.

Тигель с пористой пластинкой с вложенным в него бумажным фильтром перед высушиванием до постоянного веса промывают чистым этиловым спиртом. По окончании определения бумажный фильтр с восками вынимают, а приставший к стенкам тигля осадок смывают горячим ксилолом или толуолом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ (СКВАЛЕНА) [2, 42]

Для определения содержания сквалена омыляют 5 г исследуемого жира 5 мл водного 60%-ного раствора КОН в присутствии 20 мл 95%-ного этилового спирта. Омыление ведут в течение 30 мин в колбе с воздушным холодильником.

По окончании омыления смесь немного охлаждают и добавляют к еще не остывшему раствору мыла 50 мл петролейного эфира (темп. кип. 60—70°). Содержимое колбы количественно переносят в делительную воронку. Колбу споласкивают 20 мл 95%-ного этилового спирта и затем 20 мл воды. Промывные жидкости присоединяют к основному раствору в воронке. Содержимое воронки энергично встряхивают, оставляют до полного разделения слоев и отделяют мыльный раствор.

Петролейноэфирный раствор переносят в другую делительную воронку, в которую предварительно наливают 20 мл воды. Повторяют экстракцию мыльного раствора 50 мл петролейного эфира. Соединенные петролейноэфирные вытяжки промывают сначала двумя порциями воды по 20 мл и один раз 20 мл 0,5 н. водного раствора КОН, затем снова несколько раз водой (каждый раз по 20 мл) до нейтральной реакции. Сливают петролейноэфирный раствор в коническую колбу и воронку споласкивают петролейным эфиром. Растворитель из колбы отгоняют на водяной бане. Остаток растворителя отгоняют в токе CO_2 . Неомыляемые вещества растворяют в 5 мл петролейного эфира и переносят количественно в подготовленную хроматографическую колонку, которая представляет собой стеклянную трубку (с внутренним диаметром 8 мм и высотой 300 мм), имеющую в нижнем конце стеклянный кран.

Колонку подготавливают следующим образом. В нижнюю часть колонки помещают небольшой кусочек стеклянной ваты и насыпают на нее слой сухой хроматографической окиси алюминия (100—200 меш) высотой 100 мм. Заполняют колонку постепенно при небольшом вакууме и каждую порцию Al_2O_3 слегка утрамбовывают стеклянной палочкой. После заполнения колонки слой Al_2O_3 закрывают также кусочком ваты, уплотняя ее палочкой. Заполненную колонку промывают 15 мл петролейного эфира (темп. кип. 60—70°) и затем пропускают через нее полученный раствор неомыляемых веществ. Фильтрат из колонки должен выходить со скоростью 1 мл/мин. Его собирают в колбу с пришлифованной пробкой емкостью 250 мл.

Для обеспечения указанной скорости фильтрации можно применять небольшой вакуум. Когда почти весь раствор будет профильтрован, смывают из колбы остаток неомыляемых веществ 5 мл петролейного эфира и тоже пропускают через колонку. Далее добавляют в колонку по 5—10 мл петролейного эфира с таким расчетом, чтобы общий объем фильтрата составил 50 мл. Эфир из колбы с фильтратом отгоняют в присутствии

нескольких кусочков неглазурованного фарфора и остаток растворителя удаляют в токе CO_2 . К содержимому колбы прибавляют 5 мл хлороформа и определяют йодное число полумикрометодом Кауфмана (стр. 908).

Содержание сквалена в пробе в миллиграммах на 100 г жира (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 1,71 \cdot K}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование;

1,71 — коэффициент, показывающий, что 1 мл 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 1,71 мг сквалена;

K — поправка к титру 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

P — навеска жира в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГОССИПОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Содержание нативного госсипола и некоторых его производных в нерафинированном хлопковом масле колеблется в широких пределах в зависимости от их содержания в семенах, от способов и технологических режимов получения масла (табл. 185).

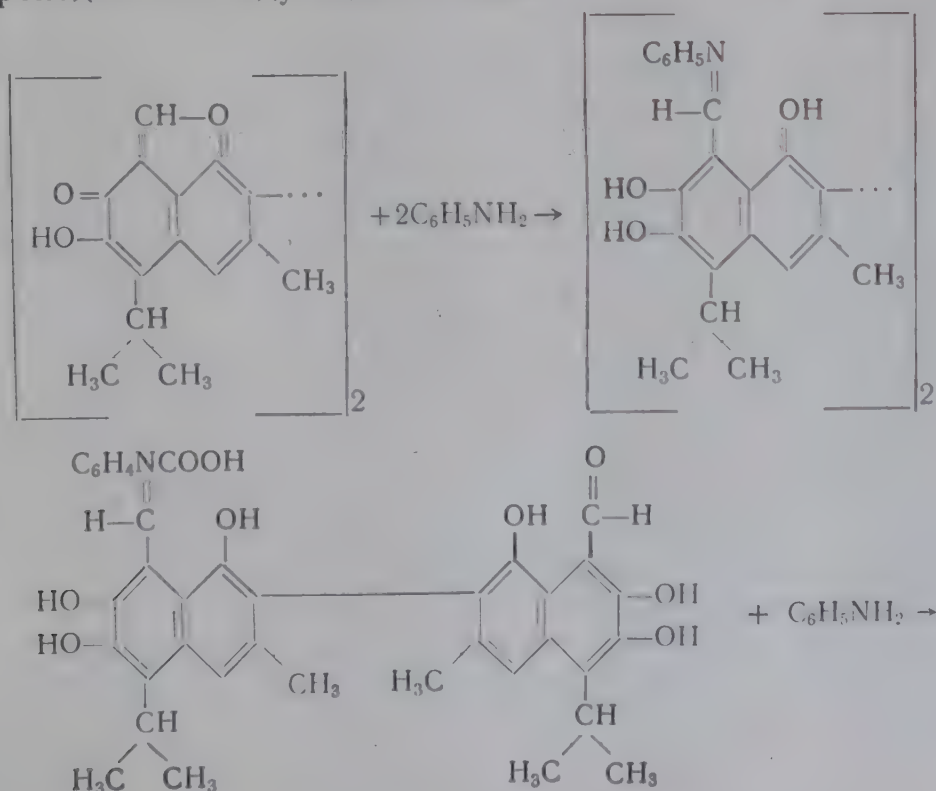
Таблица 185 [19, 20]

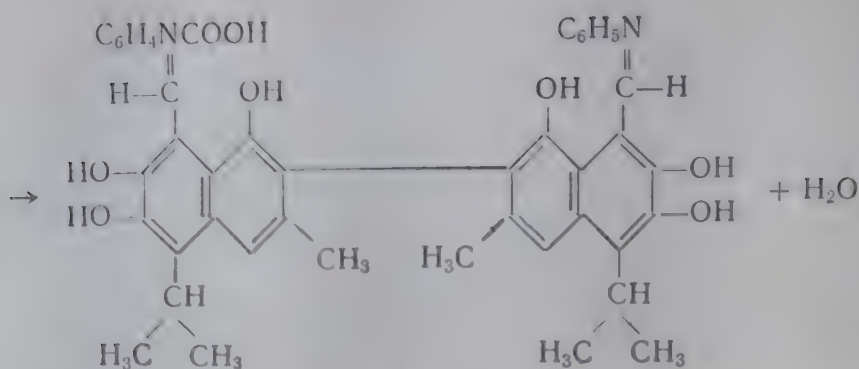
Наименование масла	Содержание нативного госсипола в % (анилиновый метод)	Суммарное содержание госсипола и его производных в % (колориметрический метод)
Гидравлическое из семян вида <i>hirsutum</i> I сорта	0,13—0,20	0,14—0,25
Шнепрессовое, полученное по способу максимального связывания госсипола из семян вида <i>hirsutum</i> I сорта	0,08—0,20	0,12—0,24
Шнепрессовое, полученное по способу «сухого», жарения из семян вида <i>hirsutum</i> I сорта	0,10—0,45	0,40—0,75
Шнепрессовое из дефектных семян	0,24	0,78
Форпрессовое, полученное по способу максимального связывания госсипола из семян вида <i>hirsutum</i> I сорта	0,09—0,18	0,23—0,30
Экстракционное, полученное из форпрессовых жмыхов (см. выше, форпрессовое масло)	0,02—0,10	0,12—0,25
Форпрессовое, полученное по способу максимального выведения госсипола из семян вида <i>hirsutum</i> I сорта	1,0—2,0	1,20—1,30
Экстракционное, полученное из форпрессовых жмыхов (см. выше, форпрессовое масло)	0,45—0,80	0,65—1,00
Масло после однократного прессования, полученное по способу максимального выведения госсипола из семян вида <i>barbadense</i> I сорта	1,50—2,27	1,70—2,55
Экстракционное, извлеченное дихлорэтаном из форпрессового жмыха, полученного прессованием крупки	0,30	1,06
Форчанное	1,00—1,80	1,10—1,90

В рафинированных хлопковых маслах нативный госсипол существующими методами не обнаруживается, но в них могут присутствовать различные производные госсипола и продукты изменения его, не содержащие свободных альдегидных групп. Чем интенсивнее окраска рафинированного масла, тем больше содержится в нем продуктов изменения госсипола. Так, например, при цветности масла 6 красных (толщина слоя 13,5 см) при 35 желтых в рафинированном масле обнаружено около 0,0002% продуктов окисления госсипола, а при 15 красных — 0,013% [19].

Однако точное определение госсипола в промышленных хлопковых маслах весьма затруднительно. Согласно новейшим исследованиям [21] наиболее распространенные методы определения госсипола, в том числе и классические, основанные на химическом взаимодействии специфических реагентов с альдегидными группами госсипола, становятся условными, когда они применяются к объектам, содержащим наряду с нативным свободным госсиполом различные его производные и продукты изменения.

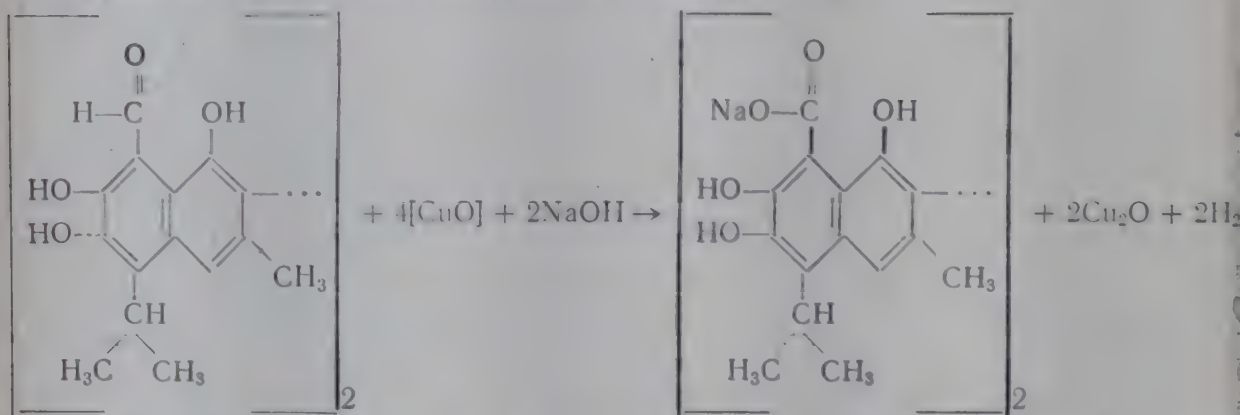
Раньше полагали, что классический весовой анилин-пиридиновый метод дает представление о содержании только нативного госсипола при анализе различных объектов. На самом деле анилин может взаимодействовать с рядом производных госсипола, образуя нерастворимые соединения. В частности, он количественно взаимодействует с ангидрогоссиполом, содержащимся в прогретых препаратах кристаллического госсипола и некоторых сырых маслах [21], а также с моно- (о-карбоксанило) госсиполом, присутствующим в тех или иных количествах в обработанном антрапиновой кислотой нерафинированном масле [22]. При этом реакции проходят по следующим схемам:





п-Анизидин как первичный амин дает такие же реакции. Кроме того, он может взаимодействовать с любыми продуктами окислительных и других изменений госсипола, сохранивших одну альдегидную группу [23].

Взаимодействие госсипола с фелинговой жидкостью проходит, вероятней всего, по следующей схеме [22, 23]:



Фелингова жидкость в щелочной среде может взаимодействовать с любыми производными госсипола, в которых присутствует хотя бы одна свободная альдегидная группа или из которых могут высвободиться альдегидные группы при щелочном гидролизе продуктов взаимодействия госсипола с другими веществами. Доказательством последнего утверждения может служить успешное применение метода восстановления фелинговой жидкости для количественного определения связанного госсипола в продуктах его взаимодействия с анраниловой кислотой (см. т. 3, стр. 86) [22].

Таким образом, наиболее употребительные методы определения содержания госсипола в принципе не универсальны. При анализе объектов, содержащих лишь один нативный госсипол, все три метода дают близкие данные. Однако, чем больше в объекте исследования содержится различных производных госсипола и продуктов его изменения, тем больше расхождения между результатами определения по этим методам (табл. 186) и тем меньше их точность [24, 25].

Ниже дается описание нескольких методов определения госсипола, нашедших применение при контроле производства или в исследовательской практике.

Хлопковое масло	Весовой анилино- вый метод	п-Анизи- диновый метод	Метод восста- новления фелинго- вой жид- кости	Колориметриче- ский метод	
	Содержание госсипола в %			Суммарное содер- жание госсипола и его производ- ных в %	Производные госсипола, не содер- жащие альдегид- ных групп, в %

Нагревание масла при 130°

Непрогретое	0,93	1,14	1,40	1,38	0,20
Прогретое в течение					
1 ч	0,45	0,65	1,09	1,40	0,29
2 ч	0,00	0,35	0,90	1,32	0,58
3,5 ч	0,00	0,09	0,50	1,42	1,06

Хранение масла при 20°

Исходное	0,77	—	—	0,98	0,21
Хранившееся					
6 мес.	0,40	—	—	1,04	0,64
18 мес.	0,00	—	—	1,00	1,00

Определение госсипола анилиновым методом [5]

Метод основан на реакции взаимодействия госсипола с анилином с образованием нерастворимого в масле и в некоторых органических растворителях дианилингоссипола (стр. 79).

Для определения помещают в коническую колбу емкостью 200—250 мл навеску профильтрованного масла. При содержании госсипола в масле 0,5—1,0% берут около 10 г масла, при содержании госсипола ниже 0,5% берут 20—30 г масла. В колбу приливают двойное (по отношению к навеске масла) количество петролейного эфира (темп. кип. 65—100°), 2 мл анилина и 2,0—2,5 мл пиридина. Содержимое колбы взбалтывают, колбу закрывают маленькой воронкой и оставляют в теплом месте (темп. 40—60°) на 1 ч. После этого колбу закрывают пробкой и оставляют в темноте до выпадения осадка дианилингоссипола. Через 2 суток после выпадения осадка последний отделяют от маточного раствора фильтрацией через предварительно высушенный при 100—105° тигель с пористой пластинкой (№ 3 или 4).

Осадок и колбу промывают 100 мл (малыми порциями) смеси 96%-ного этилового спирта с петролейным эфиром (темп. кип. 60°) в соотношении 1:2. Тигель высушивают при 100—105° до постоянного веса и взвешивают. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 30 мин.

Содержание госсипола в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 0,775 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес осадка дианилингоссипола в г;

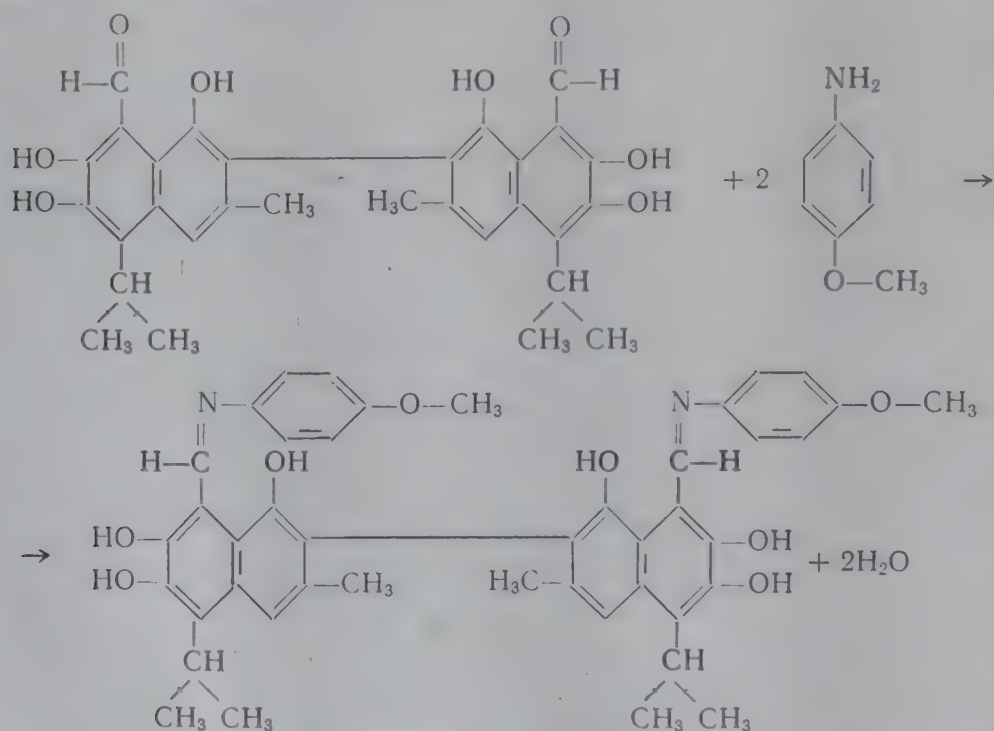
0,775 — коэффициент, характеризующий соотношение между госсиполом и дианилингоссиполом;

P — навеска масла в г.

Определение госсипола параанизидиновым методом [25, 26]

Метод основан на реакции взаимодействия госсипола с параанизидином, в результате чего образуются растворимые в ацетоне и изопропанолe параанизидиновые производные, имеющие характерную полосу поглощения при длине волны 447 мμ.

При взаимодействии госсипола с параанизидином реакция, вероятнее всего, идет по схеме



Навеску масла 0,25—0,35 г помещают в колбу емкостью 100—250 мл, приливают 50 мл водного раствора ацетона (70 мл ацетона смешивают с 30 мл дистиллированной воды), закрывают колбу пробкой, содержимое перемешивают и оставляют

на 5 мин, после чего раствор вновь перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Чтобы избежать потерь при испарении, воронку закрывают часовым стеклом.

В две мерные колбы емкостью по 25 мл берут по 2 мл фильтрата. В одну колбу прибавляют 3 мл раствора уксусной кислоты и доводят объем до метки 80%-ным изопропиловым спиртом, в другую колбу приливают 3 мл раствора п-анизидина. Параллельно готовят контрольные пробы. Для этого в две мерные колбы емкостью по 25 мл вводят по 2 мл водного ацетона и в одну колбу приливают 3 мл раствора уксусной кислоты, доводя затем объем до метки 80%-ным изопропиловым спиртом (контрольная проба 1), а в другую колбу 3 мл раствора п-анизидина (контрольная проба 2).

Обе колбы с раствором п-анизидина (основной опыт и контрольный) закрывают ватой и нагревают на водяной бане при 60° в течение 30 мин, затем охлаждают до комнатной температуры и приливают в обе колбы до метки 80%-ный изопропиловый спирт.

Далее фотометрируют растворы на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 447 мμ и толщине слоя 1 см или в фотоэлектроколориметре ФЭК-М со светофильтром № 3.

При работе на ФЭК-М в стеклянные односантиметровые кюветы, прилагаемые к прибору, наливают: в одну кювету испытуемый раствор и в две кюветы соответствующую ему контрольную пробу. Кюветы помещают в держатели кювет: кювету с раствором и одну кювету с контрольной пробой — в правый пучок света, другую кювету с контрольной пробой — в левый пучок.

Пропускание раствора с п-анизидином (T_1) определяют по отношению к контрольной пробе 2, а пропускание раствора с уксусной кислотой без п-анизидина (T_2) определяют по отношению к контрольной пробе 1.

Затем вычисляют логарифм отношения $\frac{T_2}{T_1}$.

Содержание госсипола в масле в процентах (x) находят по градуировочному графику или по формуле

$$x = \frac{a \cdot \lg \frac{T_2}{T_1}}{P},$$

где a — пересчетный коэффициент, найденный эмпирическим путем ($\lg a$ на графике);

P — навеска масла в г.

Для определения госсипола параанизидиновым методом можно применять любые фотоэлектроколориметры, имеющие светофильтры для выделения области спектра 400–500 мμ с максимумом пропускания 420–460 мμ.

Для точного определения необходимо составлять градуировочную кривую или таблицу, пользуясь стандартными растворами госсипола.

Для приготовления стандартных растворов госсипола отвешивают 25 мг чистого госсипола в мерную колбу емкостью 200 мл, доливают до метки водным раствором ацетона и хорошо перемешивают. Затем в мерные колбы емкостью по 50 мл приливают пипеткой или бюреткой точное количество приготовленного раствора госсипола (количества указаны в табл. 187), доливают водным ацетоном до метки и перемешивают.

По описанной выше методике определяют пропускание приготовленных растворов, вычисляют $\lg \frac{T_2}{T_1}$ для каждого раствора и на основании полученных данных составляют калибровочный график, откладывая по оси абсцисс количество госсипола, а по оси ординат значения $\lg \frac{T_2}{T_1}$.

Таблица 187

Количество стандартного раствора госсипола для перевода пипеткой в мерную колбу на 50 мл в мл	Количество госсипола в 2 мл разбавленного раствора в мг
2	0.010
5	0.025
10	0.050
15	0.075
20	0.100
25	0.125
30	0.150
35	0.175
40	0.200

Приготовление реактивов

Раствор уксусной кислоты. Разбавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты до объема 50 мл 80%-ным изопропиловым спиртом.

Раствор параанилидина. Приготавливают насыщенный раствор п-анилидина (технического) в горячей воде и тотчас фильтруют его через бумажный фильтр. Фильтрат перемешивают и охлаждают холодной водой до комнатной температуры. Черные продукты окисления остаются на стенках и на дне стакана. Декантируют светло-желтую жидкость в чистый стакан и помещают на ночь в холодильник.

Кристаллический продукт, полученный таким образом, годен для работы. Если он имеет желтоватую окраску, его снова перекристаллизовывают. Кристаллы высушивают в эксикаторе над

P_2O_5 и хранят в банке из темного стекла. Чистый п-анизидин в кристаллическом виде стабилен в течение многих месяцев.

Для приготовления раствора отвешивают 0,25 г п-анизидина и растворяют его в 80%-ном изопропиловом спирте в мерной колбе емкостью 25 мл. Добавляют 0,5 мл ледяной уксусной кислоты и доводят до метки 80%-ным изопропиловым спиртом. Раствор хранят в темном месте и ежедневно готовят свежий.

Изопропиловый спирт. Разбавляют спирт до 80%-ной (по объему) концентрации дистиллированной водой.

Определение госсипола методом восстановления фелинговой жидкости [27]

Метод основан на способности альдегидных групп госсипола восстанавливать в щелочной среде фелингову жидкость (стр. 832).

Для определения берут на аналитических весах навеску профильтрованного масла от 1,5 до 10 г (в зависимости от содержания госсипола) в плоскодонную колбу емкостью 250 мл. Если навеска меньше 10 г, то до этого количества прибавляют (можно по объему) рафинированное хлопковое или другое растительное масло. Затем прибавляют в колбу 10 мл раствора NaOH (концентрация 1,2%) и последовательно по 20 мл растворов Фелинга № 1 и Фелинга № 2.

После перемешивания помещают колбу с раствором на электроплитку, покрытую асбестом. Нагрев ведут с такой интенсивностью, чтобы до появления первых пузырьков прошло 3—3,5 мин, после чего кипятят раствор в течение 3 мин. При этом выпадает красный осадок закиси меди. Дают осадку отстояться в течение 3 мин и горячую жидкость фильтруют через фильтр с пористой пластинкой № 4 или 3 при слабом отсасывании.

К остающемуся на фильтре слою масла, содержащему осадок закиси меди, приливают смесь бензина (или диэтилового эфира) с этиловым спиртом в отношении 10:1. Если фильтрование идет медленно, то прибавляют в фильтр 3—4 мл этилового спирта.

Осадок закиси меди на фильтре и в колбе промывают несколько раз бензином или диэтиловым эфиром для освобождения от масла и затем горячей водой до полного просветления промывной жидкости.

К промытому осадку закиси меди в колбе приливают при постоянном помешивании небольшими порциями 30 мл раствора сернокислого железа до полного растворения осадка. Содержимое колбы количественно переносят на тот же фильтр, но вставленный в другую чистую колбу Бунзена. Остаток на фильтре промывают 15 мл раствора сернокислого железа. Чтобы ускорить растворение закиси меди, жидкость на фильтре перемешивают стеклянной палочкой. На фильтре не должно оставаться следов закиси меди. Затем колбу и фильтр дополнительно промывают водой, нагретой до 70—90°, фильтр с колбы удаляют и фильтрат

титруют раствором KMnO_4 до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Далее определяют количество миллиграммов меди (P_1), восстановленной госсиполом, содержащимся в навеске масла:

$$P_1 = V \cdot T_{\text{KMnO}_4/\text{Cu}},$$

где V — количество миллилитров KMnO_4 , пошедшее на титрование;

$T_{\text{KMnO}_4/\text{Cu}}$ — титр раствора KMnO_4 , выраженный по Cu .

По табл. 188 вычисляют количество госсипола, соответствующее полученному количеству меди.

Таблица 188

Содержание меди в мг	Содержание госсипола в мг
4,8	5
9,5	10
14,7	15
21,3	20
27,0	25
33,4	30
38,5	35

Содержание госсипола в масле в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{1000 \cdot P},$$

где P_1 — количество госсипола, найденное по табл. 188, в мг;
 P — навеска масла в г.

Пример. Навеска масла 10 г. При титровании пошло 5 мл KMnO_4 с титром по меди 6,82 мг.

Количество меди, восстановленной 10 г масла:

$$5 \cdot 6,82 = 34,1 \text{ мг.}$$

В табл. 188 указано, что 33,4 мг меди соответствуют 30 мг госсипола. Путем составления пропорции находят содержание госсипола, соответствующее 34,1 мг меди:

$$\frac{30 \cdot 34,1}{33,4} = 30,6 \text{ мг госсипола.}$$

Содержание госсипола в масле (x) в процентах:

$$x = \frac{30,6 \cdot 100}{1000 \cdot 10} = 0,31.$$

Приготовление реактивов

Раствор Фелинга № 1. 40 г свежеперекристаллизованной сернистой меди растворяют в 300—400 мл воды и доводят раствор дистиллированной водой до 1 л.

Раствор Фелинга № 2. 300 г сегнетовой соли (двойная соль калия и натрия винной кислоты) растворяют в 350—400 мл воды и фильтруют в мерную колбу на 1 л, куда затем приливают приготовленный отдельно раствор NaOH (150 г NaOH в 350—400 мл H₂O). Затем объем раствора в колбе доводят водой до метки. Раствор отфильтровывают через фильтр с пористой пластинкой.

Раствор сернистой (окисной) соли железа. 50 г сернистого железа растворяют в 350—400 мл воды, прибавляют 109 мл серной кислоты (плотн. 1,84) и доводят водой до 1 л.

Раствор марганцовокислого калия готовят близким к 0,1 н. (3,16 г KMnO₄ в литре воды).

Диэтиловый эфир очищают путем 3-кратной промывки водой, сушки хлористым кальцием в течение 20—24 ч и последующей перегонки.

Вновь приготовленные растворы проверяют на присутствие веществ, восстанавливающих фелингову жидкость, посредством контрольного опыта (без навески масла).

Фильтры с пористой пластинкой после определения госсипола промывают 3—5%-ной соляной кислотой, затем небольшим количеством диэтилового эфира или бензина и горячей водой.

Определение госсипола методом титрования фелинговой жидкости [28, 29]

Метод основан на количественной экстракции госсипола из масла водным раствором KOH и последующем определении количества госсипола титрованием фелинговой жидкости щелочным раствором госсипола.

Для определения в делительную воронку помещают 20—30 г взвешенного на аналитических весах профильтрованного масла, прибавляют 60—70 мл петroleйного эфира (темп. кип. до 55°) и перемешивают. Затем приливают пипеткой 100 мл 0,25 н. водного раствора KOH и вторично перемешивают в течение приблизительно 1—2 мин. Для лучшего разделения слоев приливают пипеткой 5 мл насыщенного раствора хлористого натрия и осторожно встряхивают содержимое воронки. Если быстрого разделения не происходит, добавляют еще 5 мл раствора хлористого натрия. В большинстве случаев (при небольшом содержании мыла) смесь разделяется за 5—10 мин.

Прозрачный щелочной раствор госсипола (нижний слой) помещают в бюретку и титруют им фелингову жидкость. Фелингова жидкость состоит из раствора I (69,38 г сернистой меди в 1 л воды) и раствора II (346 г сегнетовой соли и 103,2 г NaOH в 1 л воды).

Пипеткой отмеривают в фарфоровую чашку точно 10 мл фелинговой жидкости (полученной смешением равных объемов растворов I и II), разбавляют 10 мл воды и нагревают до кипения, а затем приливают из бюретки некоторый объем щелочного раствора госсипола.

После 2-минутного кипения дают осесть на дно осадку закиси меди, берут каплю этого раствора с поверхности в маленькую фарфоровую чашечку, прибавляют 2 капли ледяной уксусной кислоты (кислая реакция), смешивают покачиванием и прибавляют одну каплю свежеприготовленного 10%-ного раствора железистосинеродистого калия ($K_4Fe(CN)_6$).

При недостаточном количестве щелочного раствора госсипола появляется красно-бурое окрашивание или даже небольшой осадок ($Cu_2Fe(CN)_6$). В этом случае приливают еще отмеренное количество раствора госсипола и повторяют эту операцию до прекращения окрашивания, т. е. до отсутствия меди в растворе.

Для большей уверенности отмеривают снова 10 мл фелинговой жидкости и сразу почти полностью приливают найденное количество раствора госсипола, а затем дотитровывают до прекращения окрашивания пробы.

При содержании небольшого количества госсипола в масле (0,2—0,3%) употребляют для титрования 5 мл фелинговой жидкости.

Содержание госсипола в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V_0 \cdot 0,0078 \cdot V_1 \cdot 100}{P \cdot V},$$

где V_0 — суммарный объем растворов КОН и NaCl, взятый для экстракции госсипола и разделения раствора, в мл;

0,0078 — количество граммов госсипола, соответствующее 1 мл фелинговой жидкости;

V_1 — количество миллилитров фелинговой жидкости, взятое для анализа;

P — навеска масла в г;

V — количество миллилитров щелочного раствора госсипола, пошедшее на титрование фелинговой жидкости.

Пример. На анализ взяли 20,6025 г шнекпрессового хлопкового масла. Масло растворили в 60 мл петролейного эфира. Для экстракции госсипола взяли 100 мл 0,25 н. раствора КОН и для разделения — 10 мл раствора хлористого натрия.

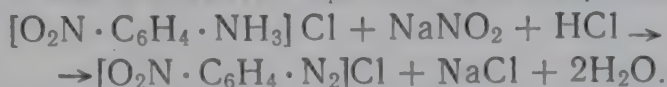
При титровании на 5 мл фелинговой жидкости пошло 20 мл щелочного раствора госсипола. Подставляя числовые значения в формулу, находят содержание госсипола (х) в процентах:

$$x = \frac{110 \cdot 0,0078 \cdot 5 \cdot 100}{20,6025 \cdot 20} = 1,04.$$

Качественная реакция на нативный и измененный госсипол [28, 30]

Реакция основана на сочетании нативного и измененного госсипола с диазотированными ариламинами (стр. 79). В качестве амина рекомендуется применять п-нитроанилин, с которым быстро протекает реакция сочетания.

Диазотирование п-нитроанилина производится следующим образом: 3,5 г п-нитроанилина растворяют при нагревании в смеси 12 мл 30%-ной соляной кислоты и 25 мл воды. Раствор фильтруют в стакан, содержащий 60 г мелко наколотого чистого льда. К выпавшему в виде тонких кристаллов хлоргидрату п-нитроанилина постепенно приливают при размешивании раствор 1,75 г NaNO_2 в 100 мл воды, причем температуру реакционной смеси поддерживают на уровне 0—5° путем охлаждения стаканчика льдом. Смесь выдерживают при этой температуре 30 мин, в течение которых и заканчивается процесс диазотирования:



Солянокислый раствор диазосоединения до сочетания с госсиполом сохраняют при низкой температуре. Непосредственно перед сочетанием удаляют соляную кислоту, для чего к раствору диазопродукта приливают раствор уксуснокислого натрия (13 г в 20 мл воды), причем реакцию раствора контролируют по бумаге конго.

Для проведения реакции сочетания понемногу приливают раствор диазосоединения к охлажденному (до 5—8°) спиртовому исследуемому раствору. Если в растворе имеется нативный или измененный госсипол, то образуется продукт сочетания (стр. 80), который имеет вид оранжевого осадка, нерастворимого в воде, но растворимого в спирте и других органических растворителях. Появление оранжевого осадка или оранжевой окраски раствора указывает на присутствие госсипола.

Реакция отличается высокой чувствительностью.

Определение суммарного содержания госсипола и его производных колориметрическим методом [31]

Метод основан на способности госсипола и некоторых его производных давать при нагревании их масляных растворов в присутствии фосфатидов стабильные по интенсивности окраски продукты. Максимум интенсивности окраски масел, содержащих госсипол, его производные и фосфатиды, появляется при нагревании такого масла в течение около 2,5 ч при 145° и при определенной поверхности масла на границе раздела с воздухом. Дальнейшее нагревание вызывает снижение интенсивности окраски. Величина поверхности масла на границе раздела с воздухом ускоряет или замедляет появление максимума интенсивности окраски масла, поэтому необходимо строго придерживаться

указаний в отношении веса взятого на анализ масла и диаметра бюксов.

Для определения берут по 5 мл масла в два бюкса диаметром по 40—45 мм. Бюксы с маслом нагревают при 145° в течение 2 ч, если содержание госсипола и его производных в масле не превышает 0,6%, и 3 ч, если содержание указанных веществ выше 0,6%. По истечении указанного времени бюксы вынимают, охлаждают до комнатной температуры и готовят бензиновый раствор масла в соотношении 1:10 по объему. Масло берут градуированной цилиндрической пипеткой на 5—10 мл, бензин приливают к маслу той же пипеткой. Удобно брать точно 1 мл масла и приливать 10 мл бензина. Одновременно готовят бензиновый раствор (той же концентрации) непрогретого масла. Далее определяют цвет бензиновых растворов прогретого и непрогретого масел в цветомере ВНИИЖ-12 или ВНИИЖ-16 при толщине слоя 10 мм (при 35 желтых).

Таблица 189

Цвет в красных при 35 жел- тых (тол- щина слоя 10 мм)	Суммарное содержание госсипола и его про- изводных в % (а)		Цвет в красных при 35 жел- тых (тол- щина слоя 10 мм)	Суммарное содержание госсипола и его про- изводных в % (а)	
	ВНИИЖ-12	ВНИИЖ-16		ВНИИЖ-12	ВНИИЖ-16
2,0	0,05	0,18	24,5	0,85	0,97
3,0	0,10	0,24	26,5	0,90	1,02
4,0	0,15	0,30	29,0	0,95	1,08
5,0	0,20	0,34	32,0	1,00	1,13*
6,0	0,25	0,40	35,0	1,05	
7,0	0,30	0,43	39,0	1,10	
8,0	0,35	0,50	43,0	1,15	
9,0	0,40	0,53	47,0	1,20	
10,0	0,45	0,57	50,0	1,25	
11,5	0,50	0,63	54,0	1,30	
13,0	0,55	0,68	57,0	1,35	
14,5	0,60	0,72	61,0	1,40	
16,5	0,65	0,78	65,0	1,45	
18,5	0,70	0,84	67,0	1,50	
20,0	0,75	0,87	72,0	1,55	
22,5	0,80	0,92	76,0	1,60	

Суммарное содержание госсипола и его производных находят по табл. 189, составленной по результатам прогревания в указанных условиях модельных образцов масла с известным содержанием госсипола и в присутствии фосфатидов. Определение выполняют два раза. Для нахождения суммарного содержания госсипола и его производных в таблице (по цвету бензиновых растворов масла) берут среднее значение из двух параллельных определений.

* Масла, содержащие более 1,0% госсипола, разводят в соотношении 1:50 и концентрацию госсипола находят по пересчетным таблицам, составленным на основании анализа модельных систем в тех же условиях.

Приблизительное (условное) содержание в масле темноокрашенных производных госсипола в процентах (х) может быть найдено по формуле

$$x = a - a \frac{C_1 - C_2}{C_1},$$

где а — суммарное содержание госсипола и его производных в %, найденное по таблице;

C_1 — цвет бензинового раствора прогретого масла;

C_2 — цвет бензинового раствора непрогретого масла.

Величина х, несмотря на ее условность, дает представление о глубине нежелательных превращений госсипола в процессе хранения семян и маслодобыывания. Между указанной величиной и рафинируемостью масла существует в большинстве случаев корреляция при прочих равных условиях (одинаковая кислотность масла и одно и то же содержание фосфатидов). Чем больше величина х, тем хуже масло с точки зрения его рафинируемости.

Если цветность бензиновых растворов прогретого масла несколько меньше цветности бензиновых растворов непрогретого масла, то для определения по таблице суммарного содержания госсипола и его производных берут цветность непрогретого масла.

При анализе некоторых форпрессовых, форчанных и других масел, содержащих очень большое количество госсипола и незначительное количество фосфатидов, к маслу перед определением добавляют 4,0—5,0% соевых или подсолнечных фосфатидных концентратов, отвечающих требованиям технических условий.

Если при определении интенсивности окраски растворов оттенки в обеих частях поля зрения цветометра ВНИИЖ-12 различны, в световой поток дополнительно вводят серый фильтр.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Носителями фосфора в растительных жирах и маслах являются фосфатиды (стр. 30). Содержание фосфатидов в растительных маслах изменяется в очень широких пределах в зависимости от их содержания в семенах, способов и технологических режимов извлечения масла из семян и степени его очистки (табл. 190).

Для определения фосфорсодержащих веществ в жирах и маслах наибольшее распространение получили химические и колориметрические методы.

При анализе жиров и масел этими методами результат выражают в процентах фосфора или P_2O_5 . Часто фосфор или P_2O_5 пересчитывают на какой-либо наиболее распространенный фосфатид, например стеароолеолецитин, исходя из теоретического содержания в нем фосфора или P_2O_5 . Однако такой пересчет является весьма условным, так как в жирах и особенно в раститель-

Наименование масла	Содержание фосфатидов в пересчете на лецитин в %
Соевое масло	
Нерафинированное экстракционное	
из форпрессовой ракушки	3,00—3,90
из сырого лепестка	2,00—3,50
Нерафинированное шнекпрессовое	2,06—3,50
Нерафинированное форпрессовое	1,07—1,58
Очищенное гидратацией	0,02—0,25
После щелочной рафинации	Следы — 0,022
Подсолнечное масло	
Нерафинированное экстракционное	0,90—1,15
Нерафинированное шнекпрессовое	0,70—1,01
Нерафинированное форпрессовое	0,52—0,70
Форчанное	0,02—0,10
Очищенное гидратацией	Следы — 0,24
После щелочной рафинации	Следы
Льняное масло	
Нерафинированное экстракционное	1,00—1,80
Нерафинированное шнекпрессовое	0,46—0,87
Нерафинированное форпрессовое	0,19—0,50
Очищенное гидратацией	0,07—0,60
После щелочной рафинации	До 0,02
Хлопковое масло	
Нерафинированное шнекпрессовое	1,21—1,76
Нерафинированное экстракционное	1,43—1,84
Нерафинированное форпрессовое	1,06—1,63
Очищенное гидратацией	0,20—0,30
После щелочной рафинации	0,01—0,20

ных маслах присутствует несколько групп различных фосфатидов (фосфатидилэтаноламины, фосфатидилхолины, фосфатидилсерин, инозитфосфатиды) и продуктов их взаимодействия с сахарами (меланофосфатиды) и с госсиполом (госифосфатиды), существенно отличающихся по содержанию фосфора (стр. 30).

Химические методы

При анализе жиров и масел применяют следующие химические методы определения фосфора: метод мокрого сжигания и метод сухого сжигания в двух вариантах (весовой и объемный).

Сущность химических методов заключается в окислении масла различными окислителями. В методе мокрого сжигания окисли-

телем является смесь концентрированных кислот: азотной и серной; в методе сухого сжигания — сухой порошок окиси магния (MgO). В обоих случаях органическое вещество сгорает до CO_2 и H_2O , а фосфор, входящий в состав фосфорсодержащих веществ жира, образует фосфорные кислоты или их соли.

Полученные в результате сжигания фосфорные кислоты или их соли осаждают в присутствии азотнокислого аммония и азотной кислоты избытком молибденовокислого аммония в виде желтого осадка фосфорномолибденовокислого аммония следующего состава:



Этот осадок, промытый и высушенный спиртом и эфиром, после сушки взвешивают (при работе весовыми методами) и вес его берут в основу расчета количества фосфора в анализируемом веществе. При работе объемным методом промытый осадок растворяют в точном количестве щелочи и избыток щелочи оттитровывают соляной кислотой.

Указанными методами можно определять содержание фосфора также в фосфатидных концентратах (см. т. 3, стр. 63), в эфирных экстрактах из семян и жмыхов (см. т. 2, стр. 253), в антранилатах госсипола (см. т. 3, стр. 85) и т. п.

Метод мокрого сжигания [5]

В колбу Кьельдаля емкостью 500 мл помещают $2-4 \pm \pm 0,0004$ г (в зависимости от содержания P_2O_5) масла, профильтрованного при $70-75^\circ$, прибавляют 6—7 мл HNO_3 (плотн. 1,4) и осторожно, маленькими порциями, приливают 5—8 мл H_2SO_4 (плотн. 1,84).

После добавления каждой порции серной кислоты колбу слегка вращают, перемешивая ее содержимое. В случае сильного вспенивания или очень бурной реакции колбу охлаждают мокрыми полотенцем или фильтровальной бумагой. Затем ставят колбу на колбонагреватель и сжигают масло. Когда прекратится выделение окислов азота (бурых паров) и вещество начнет чернеть вследствие обугливания, азотную кислоту приливают небольшими порциями, сняв колбу с колбонагревателя и несколько охладив ее.

Сжигание ведут до полного сгорания органического вещества¹. После охлаждения раствор в колбе должен быть бесцветным и прозрачным. Избыток HNO_3 удаляют кипячением (до появления белых паров SO_3); в колбе должно остаться 3—5 мл жидкости.

В охлажденную колбу по стенкам приливают из промывалки около 30 мл воды; содержимое ее взбалтывают и переводят через

¹ Если сжигание идет быстро, H_2SO_4 может не хватить, и тогда приливают еще 1—3 мл кислоты.

воронку в мерную колбу емкостью 100 мл. Колбу Кельдаля несколько раз ополаскивают водой; все промывные воды сливают в мерную колбу, раствор охлаждают и доводят водой до метки.

Для определения набирают 25 мл раствора пипеткой, промытой этим же раствором, и вливают в стакан емкостью 150—250 мл. Прибавляют 20 мл раствора NH_4NO_3 (375 г в 1 л воды), нагревают на плитке до начинающегося кипения, снимают с плитки и прибавляют 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (10 г в 100 мл воды). Дают смеси постоять 2—3 мин и перемешивают содержимое стакана вращательным движением (без палочки). Затем оставляют жидкость до тех пор, пока не осядет желтый осадок фосфорномолибденовокислого аммония. Через 1,5—2 ч жидкость декантируют через тигель с пористой пластинкой № 4 и переносят в него осадок при помощи стеклянной палочки с каучуком, смывая его небольшими порциями 2%-ного раствора NH_4NO_3 (подкисленного 1—2 каплями HNO_3 на литр раствора). Осадок в тигле три-четыре раза промывают этим же раствором, затем дважды ацетоном (обезвоженным и перегнанным) или последовательно два — три раза этиловым спиртом и чистым диэтиловым эфиром, тщательно обмывая края тигля. Промывные жидкости отсасывают, тигель с осадком вытирают снаружи и ставят в пустой (без кислоты) вакуум-эксикатор. Сушку тигля с осадком проводят в вакууме 30 мин, затем закрывают кран и ставят эксикатор к весам. Через полчаса осторожно, чтобы не распылить осадок, впускают в эксикатор воздух и тигель взвешивают. Вес осадка при правильно рассчитанной навеске составляет от 50 до 150 мг.

Сушку осадка продолжают до получения постоянного веса, что обычно наступает после вторичного взвешивания. Вакуум-сушку промытых осадков можно заменить сушкой их в сушильном шкафу при температуре 100° по 30 мин до достижения постоянного веса.

Содержание в процентах фосфора или P_2O_5 (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot f \cdot 100 \cdot 100}{P \cdot 25} = \frac{P_1 \cdot f \cdot 4 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес высушенного осадка в г;

f — коэффициент, найденный, исходя из содержания фосфора или P_2O_5 , в осадке состава $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (для фосфора $f = 0,01533$; для P_2O_5 — 0,03515);

P — навеска масла в г.

Содержание фосфатидов в процентах (x_1) в масле в условном пересчете на стеаролеолецитин производят по формуле

$$x_1 = \frac{P_1 \cdot 39,9 \cdot 4}{P},$$

где P_1 — вес осадка в г;

39,9 — коэффициент пересчета веса комплексной соли фосфорномолибденовокислого аммония на стеароолеолецитин;

P — исходная навеска масла в г.

Погрешность метода — 2% к исходному содержанию фосфора.

Продолжительность сжигания при определении фосфора 1—2 ч в зависимости от величины навески и количества материала.

По окончании определения осадок в использованном тигле растворяют аммиаком или 3—5%-ным раствором щелочи, тигель промывают тщательно водой, потом ацетоном или спиртом и эфиром, сушат в вакуум-эксикаторе, как указано при определении P_2O_5 , и взвешивают. Тигель вновь готов к употреблению.

В случае массовых анализов тигли можно очищать от осадка мягкой кисточкой и после сушки взвешивать для нового определения. Очищать тигель таким образом можно два-три раза, пока пористая пластинка тигля хорошо фильтрует.

При небольшом содержании P_2O_5 в масле можно брать на определение 50 мл раствора и соответственно увеличивать количество приливаемых к раствору реагентов.

Метод сухого сжигания [5]

Весовой вариант метода сухого сжигания. В фарфоровую чашку (диаметр 70—75 мм) отвешивают на аналитических весах 2,0—2,5 г профильтрованного при 70—75° масла. Сверху засыпают 2,5 г магнезии (MgO) и фарфоровую чашку с маслом и магнезией помещают на край нагретой до 250—300° муфельной печи. Не закрывая дверцу печи, масло медленно обугливают, не допуская его воспламенения. На это обычно затрачивается 25—30 мин, затем чашку с навеской задвигают внутрь муфельной печи, дверцу закрывают, повышают температуру печи до 800—850° и прокаливают содержимое чашки в течение 1 ч.

После охлаждения чашки осадок количественно (не допуская распыления) переносят в химический стакан емкостью 150—200 мл и приливают в стакан осторожно по стенкам 10 мл дистиллированной воды. Оставшийся в чашке осадок смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают туда же 15 мл приготовленной смеси азотной и серной кислот (см. ниже) и, помешивая палочкой, растворяют осадок при слабом нагревании.

Содержимое чашки переносят в стакан, смывая дважды чашку 10 мл смеси кислот при слабом подогревании. Раствор в стакане нагревают до кипения, стакан снимают с плитки, приливают цилиндром 50 мл раствора молибденовокислого аммония и дают постоять 2—3 мин. Жидкость перемешивают осторожным вращением стакана и оставляют на 1—2 ч для формирования

осадка. Затем содержимое стакана декантируют через тигель с пористой пластинкой № 4, смывая и промывая осадок из стакана 2%-ным раствором NH_4NO_3 .

Когда весь осадок будет перенесен на фильтр, его промывают и сушат, как указано на стр. 846. Вычисление содержания фосфора, P_2O_5 или фосфатидов производят по формуле, приведенной там же (без умножения на 4).

Объемный вариант метода сухого сжигания. Взвешенные на аналитических весах 4—5 г масла, предварительно профильтрованного при 70—75°, помещают в фарфоровую чашку (диаметр 70—75 мм). К маслу прибавляют 4—5 г магнезии (MgO), и в дальнейшем сжигают масло, переносят осадок из чашки в стакан и растворяют его, как указано выше (стр. 847).

Раствор в стакане нагревают до кипения, стакан снимают с плитки, приливают 60—70 мл молибденовокислого аммония и, перемешав содержимое вращением стакана, оставляют жидкость на 1—2 ч для формирования осадка.

После формирования осадка декантируют прозрачную жидкость через беззольный фильтр (если осадок через него проходит, то применяют двойной фильтр) и промывают осадок в стакане и на фильтре два раза по 5 мл азотной кислотой (крепость 1:100), затем 1%-ным раствором азотнокислого калия до тех пор, пока индикаторная бумага конго, смоченная фильтратом, перестанет синеть.

Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан, в котором производилось осаждение, приливают к осадку 50 мл дистиллированной воды, не содержащей CO_2 , и из бюретки 25 мл 0,1 н. раствора KOH (NaOH). Содержимое стакана хорошо перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения желтого осадка. Если осадок растворится неполностью, добавляют еще несколько миллилитров 0,1 н. раствора KOH (NaOH), точно учитывая общее количество взятой щелочи.

В полученный раствор вносят несколько капель 1%-ного раствора фенолфталеина и избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Одновременно проводят контрольный опыт без навески масла.

Содержание фосфатидов в условном пересчете на стеароолеолецитин в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{[(V_1 K_1 - V_2 K_2) - (V_3 K_1 - V_4 K_2)] \cdot 0,31385}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на растворение осадка;

K_1 — поправка к титру 0,1 н. раствора щелочи;

V_2 — количество миллилитров 0,1 н. раствора кислоты, пошедшее на обратное титрование основного определения;

- K_2 — поправка к титру 0,1 н. раствора кислоты;
 V_3 — количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, взятое для контрольного определения (25 мл);
 V_4 — количество миллилитров 0,1 н. раствора кислоты, пошедшее на обратное титрование контрольной пробы;
 0,31385 — множитель для перевода количества миллилитров связанной щелочи на фосфатиды;
 P — навеска масла в г.

Приготовление реактивов

Раствор молибденовокислого аммония. 50 г сернокислого аммония растворяют в 450 мл концентрированной азотной кислоты (плотн. 1,4); отдельно растворяют 150 г молибденовокислого аммония в 400 мл горячей воды, охлаждают и вливают этот раствор при перемешивании в раствор сернокислого аммония в азотной кислоте; добавляют воды до 1 л и оставляют стоять в темноте два дня. Затем раствор фильтруют и хранят в склянке из темного стекла. Раствор должен иметь плотность 1,315—1,320.

Смесь азотной и серной кислот. 1 л азотной кислоты (плотн. 1,2) смешивают с 30 мл концентрированной серной кислоты.

Раствор азотнокислого аммония. К 1 л 2%-ного раствора азотнокислого аммония добавляют 5 мл 20%-ной или 4—5 капель концентрированной азотной кислоты.

Ацетон. Применяемый ацетон должен иметь нейтральную реакцию и перегоняться при температуре 56,6°С.

Оксид магния. Оксид магния не должна содержать солей фосфорной кислоты. Применяемую MgO исследуют на чистоту. Для этого производят контрольное сжигание без масла 2,5 г окиси магния при весовом методе сухого сжигания и 4—5 г при объемном методе с последующей обработкой прокаленного препарата по изложенной методике. Незначительные примеси, обнаруженные в окиси магния, учитываются при вычислении фосфорсодержащих веществ по приведенным выше формулам. Недостаточно чистый реактив для работы не пригоден.

Подготовка тигля с пористой пластинкой № 4. Тигель подготавливают, как указано на стр. 847.

Колориметрические методы [36—39]

В настоящее время широко применяются колориметрические методы определения фосфора, основанные на образовании фосфорномолибденовых или фосфорнованадомолибденовых комплексов. Существуют различные варианты фосфорномолибденового метода, отличающиеся характером применяемого восстановителя, выбором рН раствора, его температуры и временем развития колориметрической реакции.

Методика анализа сводится к сжиганию и окислению образца в избытке окисляющего реагента, получению фосфорномолибденового комплекса, восстановлению его и измерению интенсивности поглощения света голубыми растворами продукта колориметрической реакции. Озоление пробы может быть проведено методом сухого или мокрого сжигания серной и азотной, а также хлорной и азотной кислотами.

Стабильность колориметрической реакции зависит от типа восстановителя, выбор которого определяется условиями сжигания. В качестве восстановителей применяют хлористое олово, гидрохинон, 1, 2, 4-аминонафтолсульфоновую кислоту, гидразин, гидразинсульфат и метол.

При определении содержания фосфора колориметрическим методом измеряют оптическую плотность (D) окрашенных растворов на спектрофотометре (СФ-4, СФ-2М, СФ-5 и др.) или фотоэлектроколориметре (ФЭК-М, ФЭК-Н-57 и др.) по отношению к контрольной пробе. В первом случае измерение производят при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения, во втором — со светофильтром, максимально пропускающим в области полосы поглощения пробы. Количество фосфора в анализируемом растворе определяется при помощи градуировочных графиков, построенных в координатах: оптическая плотность (D) — содержание фосфора в миллиграммах в одном миллилитре раствора (C) на основании данных, полученных для растворов с известным содержанием фосфора (рис. 334—336).

Содержание фосфора в процентах (x) к весу пробы рассчитывают по формуле

$$x = \frac{C \cdot V \cdot 100}{1000 P} = \frac{C \cdot V}{10 P}, \quad (1)$$

где C — количество миллиграммов фосфора в 1 мл анализируемого раствора, определенное по градуировочному графику;

V — объем анализируемого раствора в мл;

P — навеска масла в г.

Содержание P_2O_5 в процентах (x_1) к весу пробы вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{2,29 \cdot C \cdot V}{10 P}, \quad (2)$$

где 2,29 — коэффициент пересчета фосфора на P_2O_5 ;

а содержание фосфатидов в процентах (x_2) в пересчете на стеароолеолецитин — по формуле

$$x_2 = \frac{26,03 \cdot C \cdot V}{10 P}, \quad (3)$$

где 26,03 — коэффициент пересчета фосфора на стеароолеолецитин.

Можно также использовать визуальные колориметры КОЛ-1М, при помощи которых сравнивают окраску анализируемых растворов с окраской стандартных растворов с известным содержанием фосфора. Измерения при этом производят со светофильтром № 1, а содержание фосфора (x) в процентах к весу пробы вычисляют по формуле

$$x = \frac{100 \cdot C \cdot h \cdot V}{h_x P},$$

где C — содержание фосфора в 1 мл стандартного раствора в мг;

h — высота столба стандартного раствора в мм;

V — объем анализируемого раствора в мл;

h_x — высота столба анализируемого раствора в мм;

P — навеска пробы в г.

Для приготовления стандартных растворов и составления градуировочных кривых используют дигидрофосфат калия KH_2PO_4 , предварительно прокаленный и проверенный на содержание в нем фосфора. Все другие реактивы не должны содержать фосфора, в противном случае контрольная проба будет окрашена, что при малом содержании фосфора в пробе будет мешать его определению. При составлении градуировочных кривых и определении содержания фосфора в пробах следует пользоваться одними и теми же реактивами.

Метод с применением молибденовокислого аммония и мокрого сжигания пробы

Для ускорения сжигания используют сильный окислитель — хлорную кислоту. Восстановителем служит метол, буфером — раствор смеси сульфита и бисульфита натрия.

Навеску масла 0,07—0,1 г помещают в колбу Кьельдаля емкостью не меньше 30 мл, приливают 1 мл хлорной кислоты и 1—2 капли азотной кислоты. Сжигание производят при слабом нагревании, избегая разбрызгивания и воспламенения. После того как реакция в основном пройдет, добавляют еще 2—3 капли азотной кислоты и нагревают более интенсивно до исчезновения желтой окраски. Процесс сжигания длится 15—20 мин.

После охлаждения пробы к ней добавляют несколько миллилитров воды, переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 1 мл раствора молибденовокислого аммония, 2 мл раствора восстановителя и воду до метки. Через 15 мин после появления окраски измеряют оптическую плотность окрашенного раствора по отношению к контрольной пробе на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с красным фильтром № 1 ($\lambda_{\text{эфф}} = 680$ нм, пропускание в максимуме 90%) в кювете толщиной 1 см.

При оптической плотности раствора меньшей 0,1 измерения следует проводить в кюветах толщиной 2; 3; 5 см для получения

отсчетов по шкале оптической плотности в пределах 0,1—0,8. Полученные значения приводят к оптической плотности при толщине слоя 1 см делением на толщину кюветы.

Содержание фосфора в анализируемом растворе определяют по градуировочному графику. Расчеты производят по формулам (1, 2, 3). Чувствительность составляет 0,00025 мг фосфора в 1 мл раствора, что соответствует 0,005% фосфора или 0,150% фосфатидов (при навеске пробы 0,1 г).

Этим методом определяют содержание фосфора в нерафинированных, гидратированных, рафинированных маслах, концентратах фосфатидов и в других веществах с содержанием фосфора более 0,005%. Метод анализа фосфатидных концентратов отличается только тем, что для сжигания берут 0,5 мл раствора фосфатидов в хлороформе, содержащего 40—60 мг образца в 10 мл. Порошкообразные фосфорсодержащие вещества с большим содержанием фосфора растворяют в каком-либо органическом растворителе и сжигают 1 или 2 мл этого раствора. Колориметрическая реакция проводится так же.

Относительная ошибка метода $\pm 5\%$ при определении фосфора в маслах и $\pm 8\%$ в фосфатидных концентратах и других фосфорсодержащих веществах. Длительность анализа 50—60 мин.

Приготовление реактивов

Раствор молибденовокислого аммония 5%-ной концентрации в дистиллированной воде.

Раствор восстановителя: 12,5 г бисульфита натрия, 0,5 г метола, 2,4 г сульфита натрия, дистиллированной воды — до общего объема 100 мл.

Особое внимание нужно обратить на качество метола и сульфита натрия, при длительном хранении превращающегося в сульфат.

Хлорная кислота (HClO_4) — 72%-ная, $d_4^{20} = 1,67$. В продаже имеется хлорная кислота 42 и 56%-ная. Ее концентрируют путем отгонки воды под вакуумом при остаточном давлении 5—8 мм рт. ст. Хлорная кислота 72%-ной концентрации взрывоопасна, и поэтому при получении ее и при работе с ней следует соблюдать осторожность. Хлорная кислота используется только для сжигания малых количеств вещества.

Приготовленные растворы нужно хранить в темной посуде с притертыми пробками при температуре не выше 10°C .

Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика. Стандартные растворы с известным содержанием фосфора от 0,01 до 0,1 мг/мл готовят разведением исходного раствора, содержащего 0,4394 г KH_2PO_4 в литре дистиллированной воды.

В мерную колбу емкостью 25 мл наливают 1 мл стандартного раствора, добавляют 1 мл хлорной кислоты, 1 мл раствора молиб-

деновокислого аммония, 2 мл раствора восстановителя и воду до метки. Контрольная проба состоит из 1 мл хлорной кислоты, 1 мл раствора молибденовокислого аммония, 2 мл раствора вос-

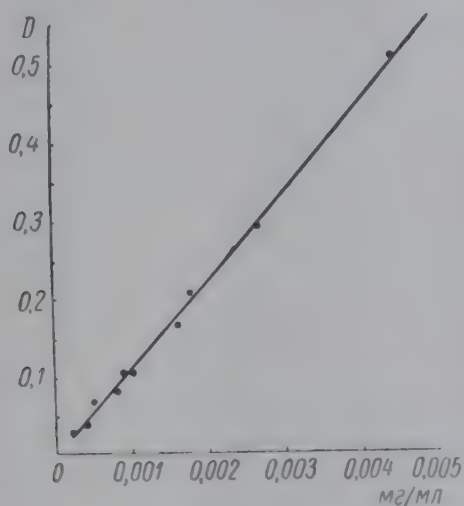


Рис. 334. График зависимости оптической плотности (D) продукта колориметрической реакции от концентрации стандартных растворов фосфора (ФЭК-М, фильтр № 4)

становителя и 21 мл воды. Через 15 мин после появления окраски измеряют оптическую плотность пробы по отношению к контрольной. Строят градуировочный график (см. рис. 334).

Метод с применением молибденовокислого аммония и сухого сжигания пробы

Сжигание пробы производят с окисью магния. Восстановителем служит гидразинсульфат. Этот метод рекомендуется для определения фосфора в нерафинированных, гидратированных, рафинированных маслах, фосфатидном концентрате, фузе и в других веществах, содержащих более 0,002% фосфора.

Навеску образца 0,5 г (для нерафинированных, гидратированных масел, фосфатидного концентрата, фуза) или 1,3 г (для рафинированного масла) с 0,75 г свежeproкаленной окиси магния помещают в фарфоровом тигле в сушильный шкаф на 15 мин при 130° для вытвора масла. Затем тигель с содержимым нагревают на открытом огне до полного озоления навески. Остаток прокаливают в муфельной печи при 800–900° в течение 1,5 ч. Охлажденное до комнатной температуры содержимое тигля пропитывают 20 мл дистиллированной воды и растворяют при нагревании в 20 мл 2 н. серной кислоты. При анализе гидратированных и рафинированных масел полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. При анализе нерафи-

пированных масел, фосфатидных концентратов и фуза полученный раствор разводят дистиллированной водой до общего объема 500 мл и переносят 50 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 100 мл.

После добавления 20 мл молибденового реагента раствор выдерживают 30 мин на водяной бане для развития окраски, затем охлаждают до комнатной температуры, объем доводят водой до 100 мл и измеряют оптическую плотность в слое 1 см на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ мμ}$) по отношению к контрольной пробе. Контрольную пробу готовят следующим образом: 0,75 г свежепрокаленной окиси магния, 20 мл 2 н. серной кислоты, 20 мл молибденового реагента, 20 мл дистиллированной воды нагревают на водяной бане 30 мин, охлаждают и доводят до 100 мл дистиллированной водой. Полученный раствор должен быть совершенно прозрачным. Содержание фосфора в анализируемом растворе определяют по градуировочному графику. Расчет производят по формулам (1, 2, 3).

При оптической плотности раствора менее 0,1 следует измерения проводить так, как указано на стр. 851.

Чувствительность метода составляет 0,0002 мг фосфора в 1 мл раствора или 0,002% фосфора (при навеске пробы 1 г). Длительность анализа 3,5—4 ч. Относительная ошибка метода $\pm 3\%$.

Приготовление реактивов

Молибденовый реагент. Растворяют 6,85 г молибденовокислого аммония (х. ч.) и 0,4 г гидразинсульфата в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения объем доводят водой до 1 л.

Полученный светло-коричневый раствор выдерживают в темноте в течение 10 ч, после чего молибденовый реагент может применяться в течение месяца.

Молибденовокислый аммоний марки «х. д. а.» необходимо дважды перекристаллизовать, для чего 70 г его растворяют в 400 мл воды при 60°, горячий раствор фильтруют через двойной бумажный фильтр, охлаждают и разбавляют 250 мл 96%-ного этилового спирта. Выпавшие кристаллы отделяют декантацией, промывают 100 мл 96%-ного этилового спирта, сушат при комнатной температуре и перекристаллизовывают вторично.

Окись магния. Прокаливают окись магния в муфельной печи в течение 1 ч при 800°; окись магния не должна содержать фосфора.

Стандартные растворы. Растворяют в 1 л дистиллированной воды 0,1915 г KH_2PO_4 , что соответствует содержанию фосфора 0,0437 мг/мл. В мерные колбы емкостью 100 мл берут 1, 2, 3 мл и т. д. исходного раствора и добавляют в каждую колбу 0,75 г свежепрокаленной MgO , 20 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , 20 мл воды, 20 мл молибденового реагента. Прогревают на водяной

бане в течение 30 мин, охлаждают и доводят водой до общего объема 100 мл. Измеряют оптическую плотность по отношению

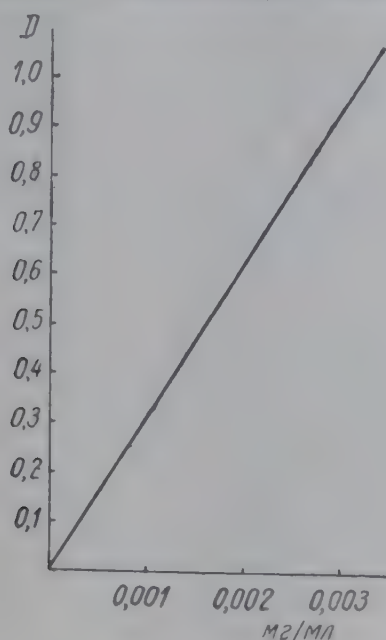


Рис. 335. График зависимости оптической плотности (D) продукта колориметрической реакции от концентрации стандартных растворов фосфора (ФЭК-М, фильтр № 4)

к контрольной пробе и строят градуировочный график (см. рис. 335).

Метод с применением ванадомолибденового реактива

Метод рекомендуется для проб с содержанием фосфора не менее 0,002%.

Отвешивают в фарфоровый тигель 1—5 г масла, 1—2 г окиси магния и осторожно сжигают масло на плитке, после чего в течение 1 ч прокаливают в муфельной печи при 800°. Осадок растворяют в 10 мл 6 н. HNO_3 и разводят водой до общего объема 100 мл. Смешивают равные объемы полученного раствора и нитрованадомолибденового реактива (раствор III) и через 5—7 мин измеряют оптическую плотность желтоокрашенного раствора по отношению к контрольной пробе на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с синим фильтром № 3 ($\lambda_{\text{эфф}} = 410 \text{ мк}$, пропускание в максимуме 60%) в кюветах толщиной 5 см.

Контрольная проба — смесь равных объемов нитрованадомолибденового реактива и раствора прокаленной окиси магния, содержащего 1—2 г окиси магния, 10 мл 6 н. HNO_3 и дистиллированную воду до общего объема 100 мл. Содержание фосфора в анализируемом растворе определяют по градуировочному графику. Расчеты производят по формулам (1, 2, 3).

Чувствительность метода составляет 0,0005 мг фосфора в 1 мл раствора, или 0,002% фосфора (при навеске пробы 5 г). Относительная ошибка метода $\pm 3\%$. Длительность анализа 2,5—3 ч.

Приготовление реактивов

Раствор I. Растворяют 100 г молибденовокислого аммония в 850 мл горячей дистиллированной воды, после охлаждения добавляют 10 мл аммиака (21—25%) и дистиллированную воду до общего объема 1000 мл.

Раствор II. Растворяют 2,345 г ванадиевокислого аммония в 400 мл горячей дистиллированной воды, охлаждают и добавляют 10 мл HNO_3 , $d_4^{20} = 1,35$ (или 7 мл HNO_3 , $d_4^{20} = 1,38$) и дистиллированную воду до общего объема 1000 мл.

Раствор III. Готовят перед проведением колориметрической реакции. Смешивают 67 мл HNO_3 ($d_4^{20} = 1,38$), 100 мл раствора I, 100 мл раствора II и добавляют дистиллированную воду до общего объема 500 мл.

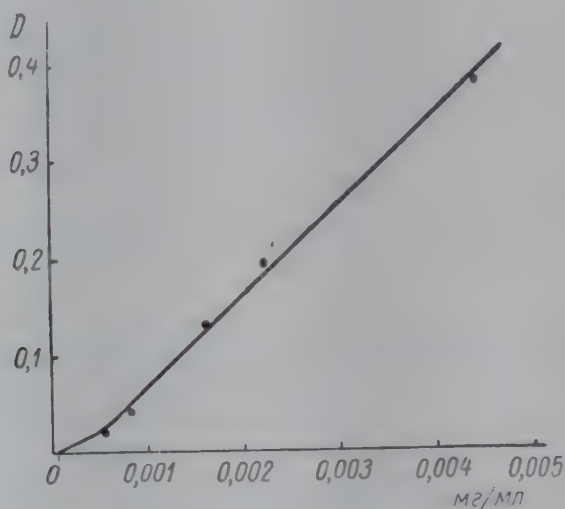


Рис. 336. График зависимости оптической плотности (D) продукта колориметрической реакции от концентрации стандартных растворов фосфора (ФЭК-М, фильтр № 3)

Стандартные растворы с известным содержанием фосфора от 0,001 до 0,01 мг в 1 мл раствора готовят разведением основного раствора, содержащего 1,915 г KH_2PO_4 , 50 мл HNO_3 ($d_4^{20} = 1,38$) и дистиллированной воды до общего объема 1000 мл. Смешивают равные объемы полученных растворов и нитрованадомолибденового реагента (раствор III) и через 5—7 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-М по отношению к контрольной пробе (раствор III). Строят градуировочный график (см. рис. 336).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРАТИРУЕМЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ [5, 32, 40, 41]

Гидратируемыми называют вещества, выпадающие из масла при действии на него в определенных условиях воды, и нерастворимые в ацетоне. Основной составной частью гидратируемых веществ являются фосфатиды (стр. 30).

Содержание гидратируемых веществ в масле, определяемое описанными ниже методами, не соответствует содержанию фосфатидов, определяемых методами мокрого и сухого сжигания (стр. 844).

Для сырых льняного, хлопкового и некоторых других масел, а также для всех гидратированных содержание фосфатидов по методам сухого и мокрого сжигания выше, чем гидратируемых веществ. Это объясняется тем, что не все фосфорсодержащие вещества выпадают из масла при обработке его водой [32, 40]. Например, из некоторых льняных масел при обработке водой и нейтральными электролитами в обычных условиях выпадает всего 10—60% фосфорсодержащих веществ. С другой стороны, при анализе некоторых видов масел, например соевого, гидратируемых веществ может получиться больше, чем фосфатидов по методам мокрого и сухого сжигания, что объясняется трудностью выделения в чистом виде гидратируемых фосфатидов при промывке их ацетоном, а также условностью пересчета Р или P_2O_5 на лецитин.

Определение содержания гидратируемых веществ можно производить двумя следующими методами.

Определение гидратируемых веществ с применением центрифугирования [5]

Для анализа отвешивают на технических весах 25 г исследуемого масла в центрифужную пробирку объемом 50 мл, диаметром 25—30 мм, высотой 90—95 мм; на верхней части пробирки наносится номер.

Пробирки с маслом попарно уравнивают в стеклянных стаканчиках (одновременно можно вести два парных определения) и нагревают в сушильном шкафу до 40—50°.

В теплое масло прибавляют 2 или 3% воды (в форпрессовые масла 2%, в экспеллерное и экстракционное подсолнечное масло 3% воды, т. е. 0,5 мл и 0,75 мл) пипеткой с делениями и тонкой стеклянной палочкой интенсивно перемешивают масло с водой в течение 3—4 мин. Палочку очищают о края пробирки и пробирки с маслом центрифугируют в течение 5—10 мин. Осадок набухших фосфатидов оседает на дно пробирки, прозрачное масло сливают с осадка и последний вторично центрифугируют для отделения остатков масла и уплотнения осадка гидратируемых веществ.

Осадки в пробирках промывают высушенным ацетоном при помощи небольшой промывалки, взмучивая их струей ацетона, центрифугируют 2—3 мин и сливают ацетон с осадка. Осадок промывают три-четыре раза порциями по 20 мл ацетона до получения бесцветного ацетонового слоя. Далее пробирки с осадком сушат в сушильном шкафу при температуре 100° до постоянного веса. Высушенные пробирки и пробирки с осадками гидратируемых веществ взвешивают на аналитических весах. Вес осадка, умноженный на 4, дает содержание гидратируемых веществ в масле в процентах.

При анализе соевого экстракционного масла навеска масла для удобства определения (соевое экстракционное масло содержит бóльший процент гидратируемых веществ — до 4% к весу масла) должна быть уменьшена до 10 г, а количество воды увеличено до 4% (т. е. на 10 г масла необходимо для гидратации 0.4 мл воды). В этом случае при вычислении содержания гидратируемых веществ в процентах вес высушенного осадка умножают на 10.

При анализе гидратированного масла 25 г масла обрабатывают 1% воды.

Определение гидратируемых веществ с применением фильтрации [41]

Около 25 г масла, взвешенного на технических весах, наливают в коническую колбу емкостью 100—150 мл, подогревают до 30—40° и гидратируют 2% воды при интенсивном взбалтывании в течение 3 мин. Затем оставляют масло отстаиваться в течение 10—12 ч при температуре не выше 15°. По истечении указанного срока масло профильтровывают через высушенный взвешенный бумажный фильтр (диаметр фильтра 9 см). Колбу, в которой гидратировалось масло, и фильтр с осадком промывают ацетоном, после того как все масло профильтруется, во избежание частичного растворения осадка в ацетоново-масляной мисцелле. Часть фосфатидов, приставших к стенкам колбы, очищают стеклянной палочкой с каучуковым наконечником и переносят на фильтр.

После окончания промывки фильтр с осадком помещают в предварительно высушенный и взвешенный бюкс и высушивают при 100—105° до постоянного веса. Первое взвешивание производят через 40 мин, последующие через 20 мин.

Содержание гидратируемых веществ в масле в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес осадка в г;

P — навеска масла в г.

Оба метода применяют при проведении исследовательских работ и контроле производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров, т. 3. Л., ВНИИЖ, 1961, стр. 488—533.
2. Mehlenbacher V. C. The Analysis of Fats and Oils, The Garrard Press, 1960.
3. Ржавская Ф. М., Мрочков К. А. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 25, Л., ВНИИЖ, 1965, стр. 289—297.
4. Венгерова Н. В. [и др.]. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 25, Л., ВНИИЖ, 1965, стр. 319—326.
5. Технохимический контроль и учет производства в маслодобывающей и жироперерабатывающей промышленности, т. 1, М., Пищепромиздат, 1958.
6. Norcia L. N., Rosenthal B. E. J. Amer. Oil Chem. Soc., 43, 1966, № 3, 168—170.
7. Bailey A. E. Industrial Oil and Fat Products, Inters. publishers, New York, 1951, 28.
8. Schramme. Fette und Seifen, 46, 1939, № 8, 443—444.
9. Савинов Б. Г., Лущевская Г. М., Мусийко Л. А. Укр. хим. ж., 1954, 20, вып. 5, стр. 573.
10. Analyst, 84, 1959, 999, 359.
11. Девятнин В. А., Солунина Н. А. Мед. пром-сть СССР, 1959, № 2, стр. 38.
12. Green J., Marcinkiewicz Z. S., Watt P. R. J. Sci of Food and Agriculture, 1955, 6, № 5, 274.
13. Lange W., J. Amer. Oil Chem. Soc., 27, 1950, 414.
14. Козин Н. И., Кастирных М. С. Маслоб.-жир. пром-сть, 1960, № 6, стр. 8.
15. Mahon J. H., Chapman R. A., Anal. Chem., 26, 1954, 1195.
16. Козин Н. И., Кастирных М. С. Маслоб.-жир. пром-сть, 1960, № 1, стр. 5.
17. Вишнепольская Ф. А. Вопросы рафинации жиров. М. Л., Пищепромиздат, 1938, стр. 23.
18. Золочевский В. Т., Стерлин Б. Я. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 26, Л., ВНИИЖ, 1967, стр. 433.
19. Ржехин В. П. Госсипол и его производные. Л., ВНИИЖ, 1955.
20. Конева Я. А., Ржехин В. П., Борщев С. Т. [и др.]. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 24, Л., ВНИИЖ, 1963, стр. 5—18.
21. Ржехин В. П. Доклад по совокупности работ на соискание ученой степени доктора техн. наук, М., 1964.
22. Белова А. Б., Ржехин В. П. Маслоб.-жир. пром-сть, 1963, № 3, стр. 14—17.
23. Ржехин В. П. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 15, 1954, стр. 55—73.
24. Ржехин В. П., Чудновская М. А. Авторское свидетельство № 96724, 1954.
25. Ржехин В. П., Погонкина Н. П. Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 3, стр. 4—8.
26. Pons W. A., Hoffpauir C. L. and O'Connor R. T. J. Amer. Oil Chem. Soc., 27, № 10, 1950, 390—393.
27. Подольская М. З. Ж. прикл. химии, т. 17, 1944, № 11—12, стр. 656.
28. Маркман А. Л., Ржехин В. П. Госсипол и его производные, М., «Пищевая промышленность», 1965.
29. Маркман А. Л., Залесов Ю. П. Маслоб.-жир. пром-сть, 1961, № 4, стр. 19.
30. Залесов Ю. П., Маркман А. Л. Маслоб.-жир. пром-сть, 1960, № 3, стр. 8.
31. Ржехин В. П., Чудновская М. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 7, стр. 27.

32. Ржехин В. П., Чудновская М. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1953, № 1, стр. 22.
 33. Баглай Г. И., Патканов Е. Г., Ржехин В. П., Семенов Е. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 4, стр. 7—9.
 34. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Воропова Э. К. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 19, Л., ВНИИЖ, 1959, стр. 276—285.
 35. Попова В. Н., Ржехин В. П. Маслоб.-жир. пром-сть, 1966, № 5, стр. 12—17.
 36. Миронова А. Н., Данилова Т. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1960, № 10, 18—21.
 37. Hurriss W. D., Popat P. J. Amer. Oil Chem. Soc., 31, 1954, № 4, 124—127.
 38. Becher E., Krull L. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 60, 1958, № 6, 447—449.
 39. Carlotti R. Rev. Franç. Corps Gras, 1959, № 5, 289; № 6, 341.
 40. Стерлин Б. Я. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 22 Л., ВНИИЖ, 1961, стр. 100.
 41. Скипин А. И. Комплексная очистка подсолнечного и соевого масел с получением фосфатидных концентратов. М., Пищепромиздат, 1954.
 42. Fitelson J. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 26, 1943, 499.
 43. Козин Н. И. Химия и товароведение пищевых жиров. М., Госторгиздат, 1958, стр. 61.
-

V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЖНЕЙШИХ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЖИРОВ И МАСЕЛ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

Плотностью (ρ) называют массу единицы объема тела:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где m — масса тела;

V — объем тела.

Удельным весом (γ или d) называют вес единицы объема тела, приведенный к пустоте:

$$\gamma = \frac{P}{V},$$

где P — вес тела в пустоте.

Удельный вес и плотность связаны между собой соотношением

$$\gamma = \frac{mg}{V} = \rho g,$$

где g — ускорение силы тяжести.

При неизменном значении g (в одном и том же месте земной поверхности) плотность и удельный вес пропорциональны друг другу и отношение плотностей двух тел можно заменить отношением их удельных весов.

В химии жиров удельный вес принято определять как отношение веса жира при данной температуре к весу того же объема воды при 4° . В этом случае плотность численно равна удельному весу.

В системе СГС размерности плотности и удельного веса таковы:

$$[\rho] = \text{г/см}^3, \text{ или } \text{г/мл}, \quad [\gamma] = \text{г/см}^2 \text{ сек}^2.$$

Однако удельный вес обычно выражают в Г/см^3 , т. е. в граммах веса на кубический сантиметр, тогда числовые значения плотности и удельного веса оказываются одинаковыми [1].

В международной системе единиц (единицы СИ) плотность имеет размерность $[\rho] = \text{кг/м}^3$, а $[\gamma] = \text{н/м}^3$.

Плотность жиров и масел зависит от плотности жирных кислот, входящих в состав глицеридов. Плотность жирных кислот зависит в свою очередь от их молекулярного веса и степени ненасыщенности. Плотность жирных кислот уменьшается с увеличением молекулярного веса (табл. 191) и возрастает с увеличением степени ненасыщенности.

Таблица 191 [2]

Кислота	Плотность (удельный вес) при 80° в г/см^3
Капроновая	0,8751
Каприловая	0,8615
Каприновая	0,8531
Лауриновая	0,8477
Миристиновая	0,8439
Пальмитиновая	0,8414
Стеариновая	0,8390

Такой же закономерности подчиняется плотность глицеридов (табл. 192).

Таблица 192 [2]

Глицериды	Плотность, или удельный вес (ρ_{15}^{15}), в г/см^3
Триолеин	0,9162
Триолеин	0,9303
Триолеин	0,9454

Плотность глицеридов выше плотности жирных кислот.

Гидрированные жиры имеют более низкую плотность, чем исходные масла. Содержание свободных жирных кислот снижает плотность природных жиров. Например, у оливкового масла плотность понижается на 0,00082 на каждые 5% свободных жирных кислот. Продукты окисления, образующиеся под влиянием воздуха и света, повышают плотность жира. Фосфатиды также повышают плотность масел: 1% фосфатидов увеличивает плотность большинства масел на 0,0023 [3].

Масло или жир, предназначенные для определения плотности, предварительно фильтруют с целью освобождения их от взвешенных веществ и осадков. Определение плотности масла из маслохранилищ (для пересчета объемных единиц в весовые) производят в нефилтрованном продукте.

Плотность (удельный вес) жидких растительных масел обычно определяют при 20°, но можно ее определять и при другой температуре с последующим приведением к 20° по формуле

$$\rho_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = \rho_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} [1 + \beta(t - 20)],$$

где $\rho_{4^{\circ}}^{20^{\circ}}$ — плотность при 20°, приведенная к плотности воды при 4° С;

$\rho_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}$ — плотность при температуре опыта;

t — температура опыта в град;

β — коэффициент объемного расширения анализируемого вещества (величина изменения объема при изменении температуры на 1°).

Для обычных жиров в жидком состоянии и масел значение коэффициента объемного расширения (β) в интервале температур 15—100° лежит в пределах 0,00063—0,00070.

Для растительных масел принимают среднее значение коэффициента β — 0,00068. Для жирных кислот коэффициент β на 0,00002—0,00003 выше, чем для соответствующих глицеридов [2].

Определение плотности (в зависимости от назначения определения и требуемой точности) производят пикнометрами, гидростатическими весами или ареометром.

Определение плотности (удельного веса) при помощи пикнометров

Для определения применяют обыкновенные пикнометры (рис. 337, а) или пикнометры с капиллярной пробкой (рис. 337, б).

При анализах на чистоту и тождество жиров и масел плотность определяют пикнометром емкостью не менее 10 мл. Для анализов, производимых с целью определения веса погрузок и вместимости маслохранилищ, применяются пикнометры емкостью 25 мл.

Для определения плотности (удельного веса) тщательно промытый, высушенный и взвешенный на аналитических весах пикнометр наполняют при помощи пипетки с оттянутым капилляром исследуемым маслом, имеющим температуру около 20°. Пикнометр с капиллярной пробкой наполняют маслом до верхнего края капиллярного канала, а обыкновенный пикнометр — выше черты на горлышке пикнометра. Пикнометр наполняют маслом медленно, во избежание образования стойких пузырьков воздуха, и

осторожно, стараясь, чтобы масло не попало снаружи на стенки и горлышко.

При работе с капиллярным пикнометром температура масла должна быть ниже 20° . Затем температуру поднимают до 20° , помещая пикнометр в сосуд с водой так, чтобы в воду была погружена возможно большая часть пикнометра. Вода в сосуде во все время определения должна иметь температуру 20° (измеряется термометром с делениями на $0,1^{\circ}$). При этой температуре пикнометр выдерживают до тех пор, пока уровень мениска не перестанет изменяться (около 30 мин).

Уровень масла в обыкновенном пикнометре устанавливают по верхнему мениску. Избыток масла отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой, свернутой в тонкую трубочку. После этого горлышко внутри вытирают, а пикнометр тщательно обтирают снаружи мягкой тканью и взвешивают. В пикнометрах с капиллярной пробкой масло

выступает из капилляра и избыток его снимают фильтровальной бумагой.

Вес свежепрокипяченной и охлажденной до 20° дистиллированной воды в объеме пикнометра определяют точно так же, как вес масла.

Величину плотности $\rho_{4^{\circ}}^{20^{\circ}}$ вычисляют по формуле

$$\rho_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = \frac{P_1 - P}{P_2 - P} \Delta,$$

где P — вес пустого пикнометра;

P_1 — вес пикнометра с маслом;

P_2 — вес пикнометра с водой;

Δ — плотность воды при температуре 20° (табл. 193).

Точность определения $\pm 0,0002$. Между двумя параллельными определениями допускается расхождение не более 0,0004.

Определение плотности (удельного веса) при помощи гидростатических весов

Определение плотности гидростатическими весами основано на законе Архимеда. Гидростатические весы (рис. 338) состоят из

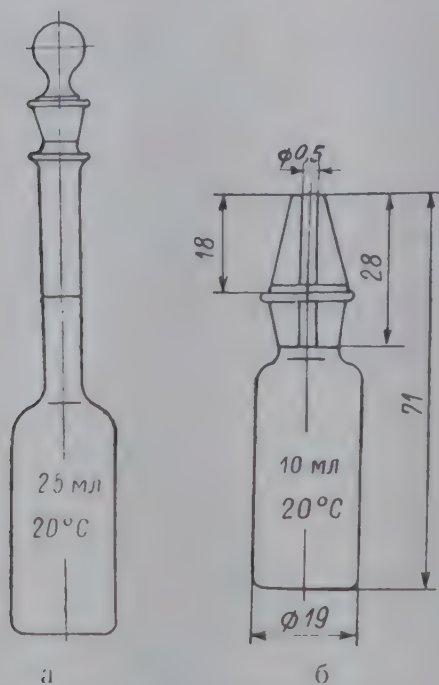


Рис. 337. Пикнометры:

а — обыкновенный; б — с капиллярной пробкой

Десятые доли градусов

Градусы	Десятые доли градусов									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	0,999808	0,999875	0,999881	0,999887	0,999893	0,999899	0,999905	0,999911	0,999916	0,999922
1	927	931	936	941	945	949	953	957	961	964
2	968	971	974	977	980	982	984	987	989	990
3	992	994	995	996	997	998	999	999	1,000000	1,000000
4	1,000000	1,000000	999	999	999	998	997	996	0,999995	0,999993
5	0,999992	0,999990	0,999988	0,999986	0,999984	0,999981	0,999979	0,999977	974	971
6	968	965	962	958	954	951	947	943	938	934
7	929	925	920	915	910	904	899	894	888	882
8	876	870	864	857	851	844	837	830	823	816
9	808	801	794	786	778	770	756	753	745	736
10	728	719	710	701	691	682	672	663	653	643
11	633	622	612	602	591	580	569	558	547	536
12	525	513	502	490	478	466	454	441	429	417
13	404	391	378	365	352	339	326	312	299	285
14	271	257	243	229	215	200	186	171	156	141
15	126	111	96	81	65	50	34	11	002	0,998986
16	0,998970	0,998954	0,998937	0,998921	0,998904	0,998888	0,998871	0,998854	0,998837	819
17	802	785	767	750	732	714	690	678	660	642
18	623	605	586	567	548	529	510	491	472	453
19	433	414	394	374	354	334	314	294	273	253
20	232	212	191	170	149	128	107	85	64	043
21	021	0,997999	0,997977	0,997956	0,997933	0,997911	0,997889	0,997867	0,997844	0,997822
22	0,997799	776	751	731	707	684	661	638	614	591
23	567	544	520	496	472	448	423	399	375	350
24	326	301	276	251	226	201	176	150	125	099
25	074	048	022	0,996997	0,996971	0,996944	0,996918	0,996892	0,996866	0,996839
26	0,996813	0,996786	0,996759	733	706	679	651	624	597	570
27	542	515	487	459	431	403	375	347	319	291
28	262	234	205	177	148	119	090	061	032	003
29	0,995973	0,995944	0,995911	0,995885	0,995855	0,995826	0,995796	0,995766	0,995736	0,995706
30	676	645	615	585	554	523	493	462	431	400

неравноплечего коромысла 1 с противовесом 3, подставки 4, поплавок 8 и набора специальных разновесов. Правое длинное плечо коромысла, колеблющегося на призме 2, разделено на 10 делений, отмеченных цифрами, как коромысло аналитических весов, причем первое деление находится вблизи точки опоры коромысла, а десятое совпадает с местом прикрепления крючка 9, на который при помощи проволоки привешивают стеклянный поплавок (арео-

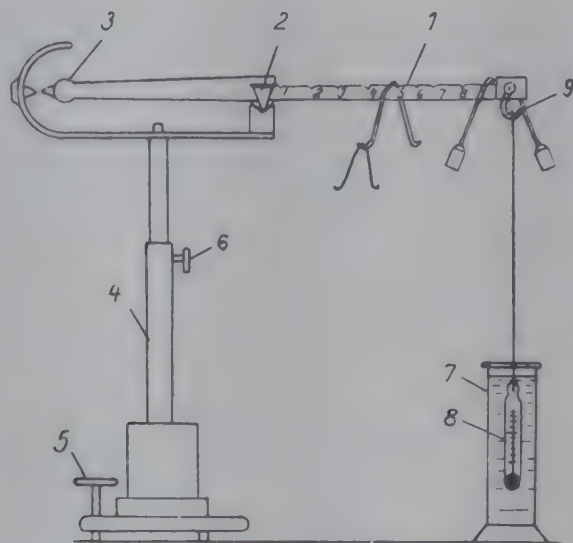


Рис. 338. Гидростатические весы:

1 — коромысло; 2 — призма; 3 — противовес; 4 — подставка; 5 — винт у основания; 6 — стопорный винт у подставки; 7 — стеклянный цилиндр; 8 — поплавок; 9 — крючок для подвешивания поплавка

метр-термометр). Коромысло установлено на вертикальной подставке 4, имеющей у основания винт 5 для приведения подставки точно в вертикальное положение. Другой верхний винт 6 подставки позволяет закреплять выдвигающуюся часть ее на необходимой для работы высоте.

На левом загнутом конце горизонтальной части подставки есть острие, обращенное к острию противовеса коромысла. При весах имеется набор разновесов и стеклянный цилиндр 7, в который опускают ареометр-термометр.

Прибор устанавливают таким образом, чтобы коромысло с привешенным к нему ареометром-термометром приняло горизонтальное положение и чтобы острия загнутой части подставки и противовеса коромысла находились одно против другого на горизонтальной линии. Вес поплавка и противовеса подобран так, что коромысло в воздухе без дополнительной нагрузки остается в равновесии. Затем в стеклянный цилиндр наливают свежеепрокипяченную и охлажденную дистиллированную воду, температуру которой

доводят до 20° , и устанавливают цилиндр под крючком коромысла так, чтобы висящий на крючке ареометр был весь погружен в воду и не касался стенок и дна цилиндра.

Глубина погружения поплавка должна быть одинаковой для каждой серии измерений. На ареометре-поплавке не должно оставаться пузырьков воздуха.

При погружении ареометра в жидкость равновесие весов нарушается и правое (длинное) плечо коромысла поднимается. Для восстановления равновесия на крючок с ареометром подвешивают самый большой разновес P . Подвешенный разновес должен уравновесить коромысло, следовательно, его вес равен весу воды при 20° , вытесненной ареометром. Этот вес (P) принимается равным единице. Тогда остальные разновесы P_1 , P_2 и P_3 , подвешенные на том же делении коромысла, имеют следующие весовые значения:

$$P_1 = 0,1 P; P_2 = 0,01 P \text{ и } P_3 = 0,001 P.$$

Если разновесы расположить на промежуточные деления коромысла, его нагрузка уменьшится и значения разновесов также соответственно уменьшатся, т. е. P будет равно 0,1; $P_1 = 0,01 P$ и т. д. При этом номера делений коромысла, на которые помещены разновесы, непосредственно укажут число долей P .

Для определения удельного веса в цилиндр осторожно по стеклянной палочке наливают исследуемое масло, имеющее температуру 20° , при этом стараются избежать образования стойкой пены. Цилиндр с маслом устанавливают под крючком весов и опускают в него подвешенный на крючок ареометр, как это было при опыте с водой. Затем коромысло переводят из наклонного положения в горизонтальное, навешивая на деления коромысла разновесы, начиная с самого большого, соответствующего первому десятичному знаку, до тех пор пока не наступит равновесие. После этого отмечают температуру по термометру, погруженному в масло.

Суммируя значения разновесов на делениях плеча коромысла, находят искомую плотность (удельный вес) с точностью $\pm 0,001 \text{ г/мл}$ ($1 \text{ г/мл} = 999,972 \text{ кг/м}^3$).

Например, если из подвешенных на коромысло разновесов разновес P находится на девятом, а разновесы P_1 и P_2 — на пятом делении коромысла (см. рис. 338), то, суммируя отдельные величины ($0,9 + 0,05 + 0,005$), получают 0,955 — величину плотности (удельного веса) исследуемого масла при температуре его 20° и при такой же температуре воды.

Гидростатические весы отградуированы при температуре 20° и отнесены к плотности воды при этой температуре, т. е. дают показания $\rho_{20^\circ}^{20^\circ}$. Поэтому найденную плотность нужно привести

к $\rho_{4^\circ}^{20^\circ}$ по формуле

$$\rho_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = \rho_{t^{\circ}}^{t^{\circ}} \Delta,$$

где $\rho_{t^{\circ}}^{t^{\circ}}$ — плотность масла, найденная при температуре исследования, равной t° ;

Δ — плотность воды при температуре t° .

Величину Δ находят по табл. 193.

Допустимые расхождения между параллельными определениями составляют 0,0020.

Определение плотности (удельного веса) при помощи ареометра

Ареометр представляет собой стеклянный поплавок, в узкую часть которого вделана шкала с нанесенными значениями плотности. В нижней расширенной части ареометра помещена мелкая дробь для того, чтобы прибор во время измерения находился в вертикальном положении.

Для определения плотности ареометром в цилиндрический сосуд, высота которого превышает длину ареометра, наливают испытуемое масло и опускают в него ареометр так, чтобы он находился в центре цилиндра и не касался его стенок. Отсчет производят по делению шкалы, находящемуся на уровне нижнего мениска жидкости. Определение проводят при температуре, указанной на шкале ареометра.

Точность определения плотности с помощью ареометров зависит от их устройства. Одни ареометры позволяют определять плотность с точностью $\pm 0,02$ г/мл, другие — с точностью $\pm 0,001$ г/мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Вязкость, или внутреннее трение, зависит от сил сцепления молекул и может быть выражена силой, которую надо приложить, чтобы произвести перемещение одного слоя жидкости относительно другого.

Различают вязкость абсолютную, относительную и условную.

Абсолютная, или динамическая, вязкость представляет собой силу (в динах), которую надо приложить, чтобы переместить слой жидкости в 1 см^2 со скоростью 1 см/сек параллельно другому такому же слою жидкости, отстоящему от первого на расстоянии 1 см .

Абсолютная вязкость является константой вещества. Она выражается в пуазах или, при небольших значениях вязкости, в сотых долях пуаза (сантипуазах) и обозначается греческой буквой η . В системе единиц СГС размерность абсолютной вязкости г/см · сек, или $\text{см}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{сек}^{-1}$.

В единицах СИ абсолютная, или динамическая, вязкость выражается в ньютонах-секундах на квадратный метр ($\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$).

Для характеристики некоторых жидкостей пользуются кинематической вязкостью, под которой понимают отношение динамической вязкости к плотности жидкости

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}.$$

Кинематическую вязкость выражают по системе СГС в стоксах или в сантистоксах ($1/100$), а в единицах СИ в квадратных метрах на секунду ($\text{м}^2/\text{сек}$). Размерность в системе СГС $\text{см}^2/\text{сек}$.

При переводе в единицы СИ динамической вязкости, выраженной в пуазах, или кинематической вязкости, выраженной в стоксах, пользуются следующими переводными множителями: $1 \text{ пз} = 0,1 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ и $1 \text{ ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{сек}$.

Условной вязкостью называют отношение времени истечения в секундах из вискозиметра Энглера 200 мл испытуемой жидкости при данной температуре к времени истечения 200 мл дистиллированной воды из того же аппарата при температуре 20° . Условную вязкость выражают в градусах Энглера и обозначают знаком $^\circ\text{Е}$ или ВУ.

Между условной вязкостью и кинематической существует следующая зависимость:

$$1^\circ\text{Е} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}.$$

Градусы Энглера можно перевести в пуазы по эмпирической формуле

$$\eta = (6,922 \text{ Е} - \frac{5,9806}{\text{Е}}) \rho,$$

где η — вязкость в спз ;

Е — вязкость в $^\circ\text{Е}$ при температуре опыта;

ρ — плотность испытуемой жидкости при температуре опыта.

Обратный переход от вязкости, выраженной в сантипуазах, к градусам Энглера производят по формуле

$$\text{Е}_{20} = \frac{0,132 \eta_{20}}{\rho}, \quad (4)$$

где η_{20} — абсолютная вязкость жидкости в спз ;

0,132 — постоянный коэффициент;

ρ — плотность испытуемой жидкости.

Однако при применении этих формул возможны отклонения от опытных данных.

Величина, обратная вязкости, называется текучестью жидкости

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{сек}.$$

Для многих практических целей чаще пользуются относительной или удельной вязкостью, которая представляет собой отноше-

ние вязкости испытуемой жидкости к вязкости жидкости, принятой за эталон. Обычно за эталон принимают вязкость воды при 20,2° С.

Вязкость жидкости в большой степени зависит от температуры: с повышением температуры вязкость уменьшается, а текучесть жидкостей увеличивается. Например, вязкость касторового масла при повышении температуры от 20 до 40° падает с 10 до 2,3 *пз*, т. е. уменьшается почти в 5 раз (см. табл. 198). Поэтому при определении вязкости необходимо указывать температуру опыта, которая должна поддерживаться постоянной в пределах ± 0,1°.

Для различных растительных масел зависимость вязкости от температуры носит одинаковый характер: при повышении температуры от 0 до 50° вязкость растительных масел очень быстро падает, а при дальнейшем повышении температуры кривые изменения вязкости асимптотически приближаются к оси абсцисс (рис. 339), что характерно для ассоциированных жидкостей [4].

Это объясняется тем, что при низких температурах растительные масла сильно ассоциированы, а при повышении температуры до 50° степень ассоциации их резко уменьшается. При температуре 80—100° вязкости многих растительных масел сближаются настолько, что практически оказываются одинаковыми и равными в среднем 6,8 *спз* или 7,8 *сст* [4].

Для вычисления приближенного значения динамической вязкости растительных масел при разных температурах удобно пользоваться эмпирической формулой [4]

$$\lg \eta = \lg \eta_0 - \frac{t}{ta + b},$$

- где η — динамическая вязкость масла при заданной температуре в *спз*;
 η_0 — динамическая вязкость масла при температуре 0°;
 t — заданная температура в *град*;
 a и b — постоянные величины.

Значение постоянных величин для некоторых растительных масел приведены в табл. 194.

Таблица 194

Наименование масла	Динамическая вязкость при 0° в <i>спз</i>	Постоянные величины	
		<i>a</i>	<i>b</i>
Оливковое	234,2	0,2975	36,11
Арахисовое	222,4	0,3019	36,89
Кунжутное	203,3	0,3021	37,75
Хлопковое	193,6	0,3103	37,56
Подсолнечное	175,1	0,3185	38,68
Соевое	152,0	0,3076	41,54
Льняное	136,4	0,3229	42,33

Знание зависимости вязкости растительных масел от температуры необходимо для различных гидродинамических и тепловых расчетов, для проектирования аппаратуры, маслопроводов, теплообменников и т. п. Снижение вязкости при нагревании облегчает процесс отжима растительного масла из масличных семян.

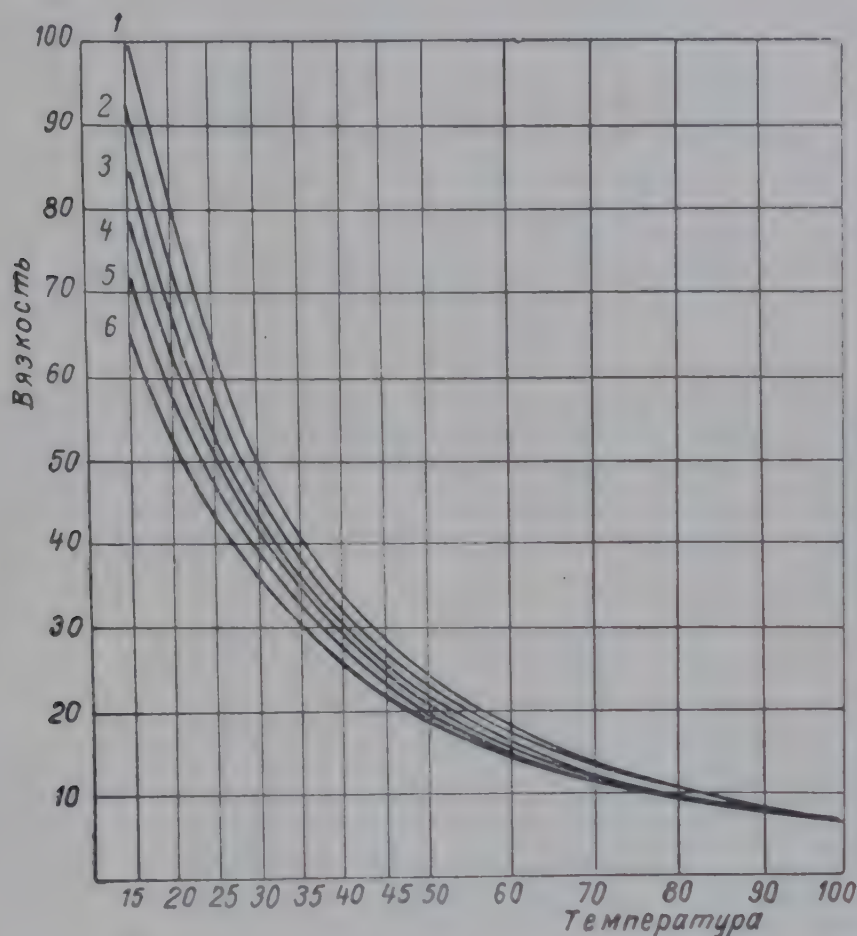


Рис. 339. Зависимость вязкости растительных масел от температуры:

1 — оливковое; 2 — кунжутное; 3 — хлопковое; 4 — подсолнечное; 5 — соевое; 6 — льняное

Вязкость жидкостей зависит от молекулярного веса вещества и его строения. Величина, характеризующая эту зависимость, называется реохором. Для чистых веществ она может быть определена по формуле [2]

$$R_{\eta} = M \cdot \eta^{1/8} (\rho_1 - 2\rho_2),$$

где R_{η} — реохор;

M — молекулярный вес жидкости;

η — вязкость в спз;

ρ_1 — плотность жидкости;

ρ_2 — плотность пара.

Переменные η , ρ_1 и ρ_2 определяются при температуре кипения жидкости или приводятся к этой температуре.

В табл. 195 приведены инкременты для некоторых атомов и групп атомов [2].

Таблица 195

Атомы и группы атомов	R_{η}
CH_2	23,8
C	12,8
O (эфир простой)	10,0
COO (сложный эфир)	36,0
H в CH	5,5
H в CON	10,0
Cl	27,3
Br	35,8

Вязкость смеси двух жидкостей может быть вычислена с известной долей приближения по вязкости компонентов. Некоторые авторы для вычисления вязкости смеси, состоящей из двух масел с различной вязкостью, рекомендуют пользоваться следующей формулой [2]:

$$\lg \eta = a \lg \eta_1 + (1 - a) \lg \eta_2,$$

где a — весовая часть одного из компонентов смеси.

Вязкость жирных кислот возрастает с увеличением молекулярного веса и снижается с увеличением числа этиленовых связей; вязкость транс-изомеров выше вязкости соответствующих им цис-изомеров; присутствие гидроксильной группы в ненасыщенных жирных кислотах существенно увеличивает их вязкость (табл. 196) [2].

Таблица 196

Наименование кислоты	Вязкость при 50° в <i>спз</i>
Олеиновая	12,3
Элаидиновая	15,6
Линолевая	9,3
Рициноэлаидиновая	110,9

Такая же закономерность имеет место и в отношении растительных масел, в состав которых входят соответствующие жирные кислоты (табл. 197).

Таблица 197

Наименование масла	Вязкость при 15° С в градусах Энглера
Касторовое	203,6
Оливковое	21,6
Подсолнечное	12,6
Льняное	9,7

В табл. 198 приведены вязкости некоторых жиров и масел при разных температурах в сопоставлении с их йодными числами и числами омыления [2].

Таблица 198

Наименование масла	Плотность при 20° С	Вязкость в <i>спз</i> при				Йодное число	Число омы- ления
		20° С	30° С	40° С	50° С		
Абрикосовое	0,913	68,26	43,46	30,99	22,90	110,8	190,7
Арахисовое (гидрированное)	0,917	—	—	44,44	31,00	46,0	192,4
Горчичное	0,915	83,11	52,24	36,65	26,25	102,3	177,1
Касторовое	0,956	1000,0	453,3	232,3	128,0	86,0	180,8
Кокосовое	0,926	—	34,34	23,58	17,0	8,70	257,4
Кртоновое	0,943	128,7	77,19	51,08	34,85	108,3	205,1
Кунжутное	0,912	65,83	41,73	29,45	21,19	108,0	188,8
Льняное	0,926	47,56	32,73	23,62	17,87	177,2	192,8
Пальмовое	0,922	—	—	—	24,81	53,3	199,2
Пальмоядровое	0,930	—	36,42	25,09	17,63	14,66	245,7
Персиковое	0,912	67,94	44,15	31,14	24,20	109,8	193,6
Подсолнечное	0,922	60,80	39,69	27,86	20,20	130,3	191,3
Соевое	0,923	58,89	38,82	27,52	19,85	132,4	194,5

Вязкость жидкостей определяют с помощью различных вискозиметров, принцип действия которых основан на законе Стокса или на законе Пуазейля. Для определения вязкости жиров, натуральных и препарированных масел чаще всего пользуются вискозиметром Гепплера или вискозиметром Энглера.

Определение вязкости в вискозиметре Гепплера

Вязкость, определяемую вискозиметром Гепплера, выражают в пузах или сантипузах. Определение основано на измерении времени падения шарика в испытуемой жидкости, находящейся в наклонной прозрачной трубке.

В вискозиметре Гепплера можно определять вязкость в широких температурных интервалах: от -60° до $+150^{\circ}$. Вискозиметр Гепплера выпускается нескольких типов. Наиболее распространенной является модель с пределом измерения вязкости от 0,01 до 1 000 000 *спз*.

Ниже приводится схематическое описание одной из моделей прибора и техники определения вязкости указанным вискозиметром.

В вискозиметре Гепплера (рис. 340) одной из основных частей является полая прозрачная трубка 9 диаметром 20 мм. Трубка сверху и снизу закрывается навинчивающимися крышками-затворами 4 с пробками. Она помещена в прозрачный цилиндр 7 (термостатирующий сосуд), закрытый с обоих концов латунными крышками 5. На верхней крышке укреплен штуцер 8 для термометра, на нижней — два штуцера 6 для ввода и вывода термостатирующей жидкости.

В качестве термостатирующих жидкостей в зависимости от требуемой температуры применяют: дистиллированную воду, если нужно определить вязкость в интервале температур $1-98^{\circ}$; глицерин, если вязкость нужно определять в интервале температур $100-150^{\circ}$; метиловый спирт, если вязкость определяют при температуре ниже 0° . Температуру в системе поддерживают с помощью ультратермостата, который подключают посредством резиновых шлангов к штуцерам 6.

Штатив, на котором укреплен вискозиметр, устанавливают по уровнемеру 1, а вискозиметр с помощью винта 3 устанавливают под определенным углом. Далее трубку 9, выбранный для работы шарик 10 и пробки протирают мягкой тканью, смоченной петролевым или диэтиловым эфиром. Проверяют плотность нижнего затвора и через цилиндр пропускают термостатирующую жидкость с заданной температурой¹.

Затем заполняют внутреннюю трубку (на 15 мм ниже верхнего края трубки) исследуемой профильтрованной жидкостью. Для заполнения трубки требуется 50 мл вещества. Образующиеся внутри трубки пузырьки воздуха должны всплыть на поверхность, так как они могут исказить результат. Когда они исчезнут с поверхности жидкости, в трубку вводят шарик и дают ему свободно погрузиться. Если к шарiku прилипают пузырьки воздуха, их удаляют стеклянной палочкой.

После этого в трубку медленно вводят полный затвор с капиллярной трубкой и предохранительным кольцом, опирающимся на края стеклянной трубки. Вводить затвор следует медленно и

¹ Для приблизительных или эпизодических определений вязкости при комнатной температуре не требуется применения ультратермостата. В этом случае наружный цилиндрический сосуд 7 заполняют дистиллированной водой, имеющей температуру 20° . Исследуемую жидкость также предварительно доводят до этой температуры.

осторожно во избежание образования пузырьков воздуха. Шарик, затвор и пробку предварительно смачивают испытуемой

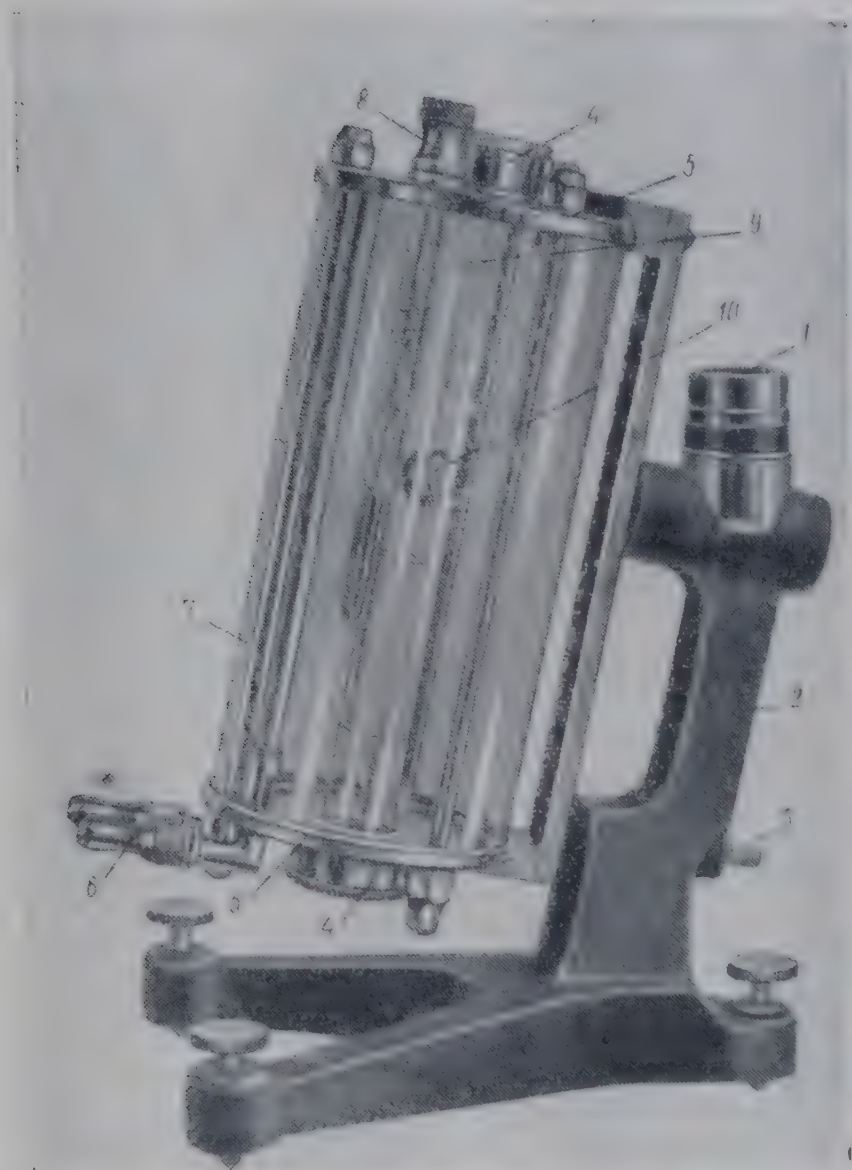


Рис. 340. Вискозиметр Гепплера:

1 — уровнемер; 2 — штатив; 3 — винт; 4 — крышки, закрывающие трубку; 5 — крышки цилиндра; 6 — два штуцера для ввода и вывода термостатирующей жидкости; 7 — термостатирующий сосуд; 8 — штуцер для термометра; 9 — трубка из прозрачного материала для испытуемой жидкости; 10 — шарик

жидкостью. При погружении затвора жидкость выступает выше капилляра. Когда затвор погрузится, на него накладывают верхнюю пробку и навинчивают верхнюю крышку.

Прибор переворачивают на 180° , при этом шарик падает в начальное положение. Затем прибор вновь поворачивают и устанавливают в рабочее положение.

Время падения шарика определяют по секундомеру, пуская его в момент, когда нижняя точка шарика коснется верхней отметки, сделанной на трубке 9, и останавливают в момент касания шарика нижней отметки на трубке 9.

Расстояние между двумя отметками равно 100 мм. Для лучшего наблюдения за падением шарика устанавливают за прибором светлый экран.

Для темных, непросвечивающих, жидкостей отсчет времени падения шарика между двумя отметками производят не по нижней или верхней точкам шарика, а по его экватору. Периферия шарика будет более отчетливо видна на черном экране. Отсчет времени падения шарика производят несколько раз, для чего, перевернув прибор, приводят шарик в начальное положение, а затем прибор вновь переворачивают.

К каждому прибору прилагается набор шариков и таблица их констант: диаметр, вес, плотность и постоянный коэффициент (константа шарика). Для отличия шариков пользуются приложенным к прибору шаблоном. При подборе нужного для данной жидкости шарика исходят из следующей предпосылки: время падения шарика между двумя отметками не должно быть менее 25 сек.

Измерение жидкостей с небольшой вязкостью (например уайт-спирита) производят с помощью самого большого шарика. Для измерения вязкости масел употребляют шарики с меньшим диаметром.

Вычисление абсолютной вязкости производят по формуле

$$\eta_{20} = \tau(\rho_1 - \rho_2) K,$$

где η_{20} — абсолютная вязкость в *спз*;
 τ — время падения шарика в *сек*;
 ρ_1 — плотность шарика;
 ρ_2 — плотность испытуемой жидкости;
 K — константа шарика;

(ρ_1 и K — находят по прилагаемой к прибору таблице).

Погрешность определения около $\pm 1\%$.

Плотность испытуемой жидкости устанавливают ареометром в трубке вискозиметра и при той же температуре, при которой производилось определение вязкости.

Для перевода показаний вязкости в сантипуазах на градусы Энглера пользуются формулой (4).

По окончании работы прибор разбирают и все детали его тщательно промывают бензином, диэтиловым или петролейным эфиром и насухо вытирают чистой тканью.

Определение вязкости в вискозиметре Энглера

Вискозиметр Энглера (рис. 341) состоит из металлического резервуара для испытуемого продукта 3 с крышкой, в которую вставляется термометр 6 и стержень 5, закрывающий трубку для истечения жидкости 2; водяной ванны 4, мешалки 7 и колбы 1 емкостью 200 мл. Внутри резервуара для испытуемой жидкости на стенках вделаны три крючка 8 для установления уровня наполнения резервуара.

Перед началом работы прибор должен быть установлен так, чтобы три острия крючков 8, служащих указателями уровня жидкости в резервуаре, находились в горизонтальной плоскости. Это достигается подвинчиванием регулировочных винтов 9 треножника до тех пор, пока все три острия крючков будут едва заметны над поверхностью жидкости, объем которой регулируется отнятием или прибавлением жидкости пипеткой.

Отрегулированный таким образом треножник не следует снимать с места, а ванну вискозиметра необходимо каждый раз устанавливать на треножник в одном и том же направлении. Перед каждым определением прибор и его выпускное отверстие должны быть тщательно промыты бензином и высушены продуванием воздуха.

Для определения вязкости в резервуар для жидкости 3 немного выше остриев его крючков 8 наливают при закрытой стержнем 5 трубке для истечения жидкости 2 испытуемое масло, подогретое на $2-3^{\circ}$ выше температуры определения.

В ванну 4 наливают воду с температурой на $0,2-0,3^{\circ}$ выше температуры опыта и во все время определения поддерживают ее перемешиванием содержимого ванны специально приспособленной мешалкой 7 при легком подогревании ванны кольцевой горелкой или электроподогревателем.

Подняв немного стержень 5, дают стечь излишку масла настолько, чтобы его уровень совпал с верхними точками остриев и сточная трубка была вся заполнена маслом. Если масла спущено больше, его осторожно прибавляют по каплям до концов

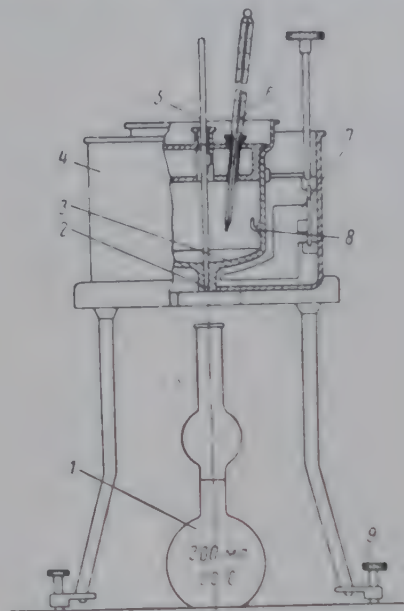


Рис. 341. Вискозиметр Энглера:

1 — колба; 2 — трубка для истечения жидкости; 3 — резервуар для жидкости; 4 — водяная ванна; 5 — стержень, закрывающий трубку 2; 6 — термометр; 7 — мешалка; 8 — крючки для установления уровня наполнения резервуара; 9 — регулировочные винты треножника

остриев, следя за тем, чтобы не оставалось пузырьков воздуха. После этого прибор закрывают крышкой и под сточное отверстие ставят измерительную колбу 1. Устанавливают температуру масла перемешиванием, которое достигается вращением вокруг стержня крышки прибора с термометром.

Когда термометр, находящийся в масле, покажет требуемую температуру, выжидают еще 5 мин, а затем быстро вынимают стержень, закрывающий сточное отверстие, одновременно пустив в ход секундомер.

Секундомер останавливают в тот момент, когда вытекающее в измерительную колбу масло дойдет до метки 200 мл (пена в расчет не принимается). Разделив показание секундомером количество секунд на коэффициент прибора (время истечения из аппарата 200 мл воды при температуре 20°, выраженное в секундах), находят вязкость испытуемого масла.

При определении вязкости масел при 100° поступают аналогичным образом, но в ванну вместо воды наливают минеральное масло, нагретое примерно на 1—2° выше 100°. Во внутренний сосуд наливают испытуемое масло, предварительно нагретое также несколько выше 100°.

Определение коэффициента прибора

Тщательно промывают резервуар для жидкости и стержень для закрытия сточного отверстия диэтиловым или петролейным эфиром, затем спиртом и под конец дистиллированной водой.

Наливают в резервуар для испытуемой жидкости немного выше остриев крючков дистиллированную воду с температурой 20°. При помощи водяной ванны во внутреннем сосуде в течение 10 мин поддерживают температуру 20°. Затем слегка приподнимают стержень и выпускают из сосуда немного воды. Таким образом вся сточная трубка заполняется водой. Отсасывают из сосуда пипеткой излишек воды так, чтобы уровень ее находился как раз на высоте остриев крючков.

Под сточное отверстие прибора ставят измерительную колбу. Прибор, закрывают крышкой, придерживая при этом рукой стержень, запирающий отверстие трубочки для истечения жидкости. Убедившись, что температура воды равна 20°, быстро, не толкая прибора, приподнимают рукой запирающий стержень и тщательно, по секундомеру, отмечают время, потребовавшееся для заполнения колбы до черты, указывающей объем 200 мл. Время это должно быть не менее 50 и не более 52 сек.

Среднее для данного прибора время, принимаемое за единицу, определяют из трех последовательных наблюдений, разница между которыми должна быть не более 0.5 сек. Коэффициент (водное число) вискозиметра проверяют не реже одного раза в три месяца. Если результаты выходят за пределы 50—52 сек, то прибор следует сдать для проверки.

Для определения вязкости по Энглеру при 50 и 80° расхождения (в сек) между параллельными определениями не должны превышать:

Время истечения в сек:

до 250	1
до 300	2
свыше 500	3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МАСЛА [5]

Температурой вспышки растительных масел называют температуру, при которой содержащиеся в масле летучие продукты, а также продукты разложения компонентов масла при его нагревании в строго определенных условиях образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени и тотчас же гаснущую.

Температурой воспламенения масла называют температуру, при которой нагреваемое в строго определенных условиях масло горит в течение 5—6 сек после поднесения к нему пламени.

Температура воспламенения растительных масел обычно на 20—60° выше их температуры вспышки.

Температура вспышки сырых масел колеблется в широких пределах — от 210 до 250°, что определяется качеством семян и способами их извлечения. Свободные жирные кислоты имеют температуру вспышки на 20—30° ниже температуры вспышки соответствующих масел. Поэтому с увеличением содержания свободных жирных кислот в растительных маслах их температура вспышки снижается. Однако температура вспышки при этом не подчиняется обычным правилам смешения, так как ее определяет не смесь в целом, а лишь наиболее летучая часть смеси.

Фосфатиды снижают температуру вспышки, так как при нагревании они разлагаются с образованием летучих продуктов с большей скоростью, чем глицериды. Поэтому при гидратации масел их температура вспышки повышается на 4—12°.

Предварительное нагревание масла (в течение часа) в интервале температур 100—220° снижает температуру вспышки вследствие накопления летучих продуктов. При дезодорации и гидрогенизации температура вспышки масел вначале снижается, затем возрастает до начального или более высокого значения (рис. 342). Снижение температуры вспышки в экстремуме может достигать 10—20°. Это объясняется тем, что при дезодорации и гидрогенизации масел проходят два противоположных процесса: накопление летучих продуктов за счет термического распада некоторых нестойких компонентов жира и отгонка образовавшихся летучих продуктов. На начальных стадиях процесса скорость накопления

летучих продуктов превышает скорость их отгонки, а на конечной наоборот — выше скорость отгонки летучих продуктов вследствие уменьшения содержания нестойких к температуре компонентов жира. Аналогичные процессы проходят, хотя и в меньшей степени, при дистилляции мисцеллы, если она ведется при чрезмерно высоких температурах.

Во время хранения растительных масел их температура вспышки снижается за счет накопления летучих продуктов вследствие окислительной деструкции жира и сопутствующих ему веществ.

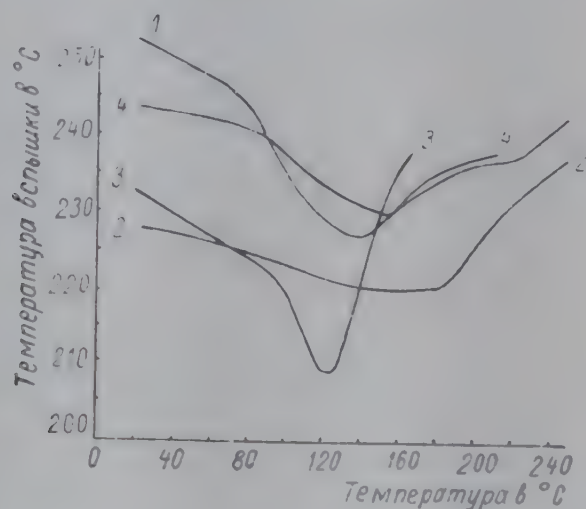


Рис. 342. Влияние уровней температуры на деструктивные процессы в маслах с образованием летучих продуктов:

1 — нагревание хлопкового рафинированного масла на воздухе; 2 — нагревание хлопкового сырого масла на воздухе; 3 — подсолнечное масло в процессе дезодорации; 4 — подсолнечное масло в процессе гидрогенизации

Натуральные и синтетические антиоксиданты стабилизируют температуру вспышки масел.

Присутствие следов бензина в экстракционных маслах значительно понижает температуру вспышки масел, причем легкие фракции его снижают температуру вспышки в большей степени, чем тяжелые. 0,01% бензина может снижать температуру вспышки масла на 10—30°, поэтому одним из наиболее распространенных способов обнаружения следов бензина в экстракционном масле является определение температуры вспышки. Однако необходимо иметь в виду, что значительное снижение температуры вспышки может вызываться и другими веществами, о которых говорилось выше, не имеющими отношения к бензину.

Для определения температуры вспышки масел применяются несколько типов приборов (прибор Мартенс—Пенского, открытые

тигли Бренкена и др.). При работе с открытыми тиглями результаты получаются обычно выше, чем в закрытых приборах. Разница при этом для растительных масел может достигать 10—30°.

Определение температуры вспышки в приборе Мартенс—Пенского считается более достоверным, но и в этом случае могут быть затруднения в получении воспроизводимых результатов, так как конечный результат зависит от условий проведения опыта: от перемешивания, скорости повышения температуры, циркуляции воздуха над свободной поверхностью и т. п. Разница за счет длительности нагревания масла в приборе может достигать 5—10°.

В силу этого для получения надежных результатов необходимо при определении температуры вспышки растительных масел совершенно точно выполнять все указания общепринятой методики.

При определении температуры вспышки масел с большим содержанием фосфатидов (например, соевого экстракционного) или влаги происходит сильное вспенивание масла, что затрудняет выполнение анализа. Для устранения вспенивания от таких масел перед определением температуры вспышки отделяют выпавшие фосфатиды центрифугированием или высушивают масло сульфатом натрия с последующей фильтрацией.

Определение температуры вспышки в приборе Мартенс—Пенского [6]

Прибор Мартенс—Пенского состоит из следующих основных деталей: воздушной ванны, внутреннего резервуара для испытуемого продукта, крышки с арматурой, двух термометров, горелки, лампочки для зажигания (рис. 343).

Воздушная ванна 1 представляет собой чугунный сосуд, непосредственно нагреваемый пламенем горелки. Ванна имеет кожух 2, предохраняющий ее от излишнего теплоизлучения.

Резервуар 4 для испытуемого продукта представляет собой цилиндр с плоским дном. Он может быть омедненным или никелированным. Резервуар помещен в воздушную ванну и опирается фланцами на кожух 2, не соприкасаясь со стенками ванны. Внутри сосуда сделана риска для указания уровня заполнения прибора маслом.

Крышка аппарата 9 хорошо пригнана к резервуару; она снабжена заслонкой 7 с двумя отверстиями, тубусом для термометра 5, лампочкой для зажигания 8 (газовой или фитильной), рычагом 3, открывающим заслонку и одновременно наклоняющим лампочку к середине отверстия в крышке, и мешалкой 10 с гибкой передачей 6.

В приборе Мартенс—Пенского применяются термометры со шкалой от 30 до 170° и от 170 до 330°, градуированные через 1°.

Термометры снабжены гильзами для помещения в тубус крышки. Глубина погружения термометра при градуировании и проверке составляет 55 мм.

Все термометры должны быть снабжены проверочными свидетельствами и проверяться не реже одного раза в год.

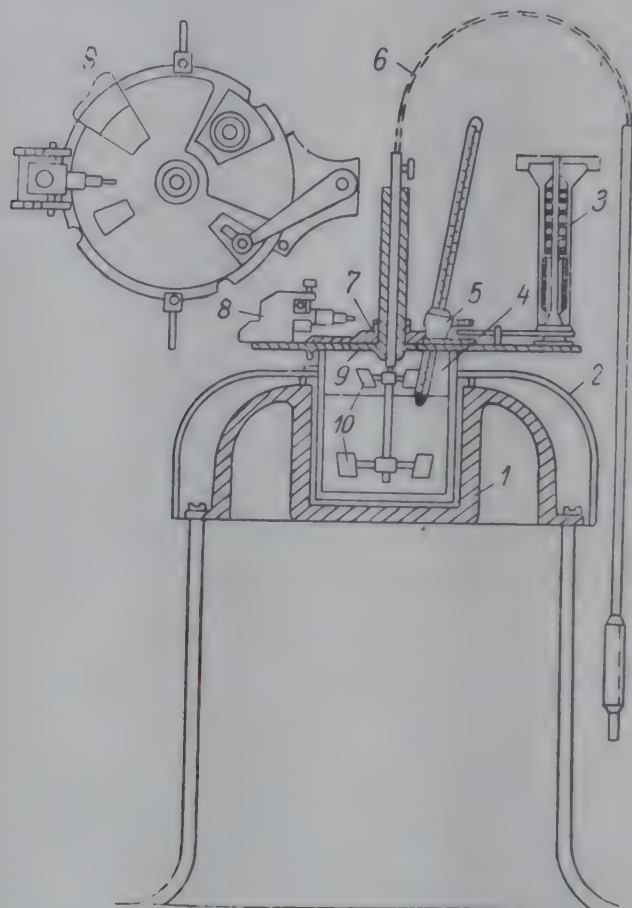


Рис. 343. Прибор Мартенс — Пенского:

1 — воздушная ванна; 2 — кожух ванны; 3 — рычаг, открывающий заслонку и наклоняющий лампочку для зажигания; 4 — резервуар для испытуемого продукта; 5 — тубус для термометра; 6 — гибкая передача; 7 — заслонка с двумя отверстиями; 8 — лампочка для зажигания; 9 — крышка аппарата; 10 — мешалка

Перед определением резервуар прибора промывают легким бензином или эфиром и тщательно высушивают. Исследуемый продукт наливают в резервуар при температуре около 20° до риски, закрывают сосуд чистой сухой крышкой, вставляют термометр и осторожно помещают в воздушную баню. Лампочку направляют рафинированным подсолнечным или хлопковым маслом. Ширина пламени должна быть 3—4 мм, форма пламени — близкой к шаровидной.

Прибор помещают в затемненном месте комнаты, где нет заметного движения воздуха и где вспышка хорошо видна. Нагревание производят газовой горелкой или горелкой Бартеля.

В течение всего периода нагревания масло непрерывно перемешивают пружинной мешалкой со скоростью 60 об/мин. Только в момент испытания на зажигание перемешивание прекращают.

Сначала нагревание ведут на полном пламени горелки с таким расчетом, чтобы температура достигла 170° в течение 15—18 мин, затем нагревание замедляют. Когда продукт нагреется до температуры на 30° ниже предполагаемой температуры вспышки, нагревание ведут так, чтобы температура повышалась со скоростью 2° в мин.

При температуре на 10° ниже ожидаемой температуры вспышки производят испытание на вспышку. Для этого зажигают лампочку, прекращают перемешивание и, поворачивая головку пружинного рычага 3, открывают на 1 сек отверстие крышки, тем самым наклоняя пламя лампочки к поверхности испытуемого продукта. Если вспышка не произошла, продукт вновь перемешивают, повторяя зажигание через 1 мин и наблюдая время по секундной стрелке часов.

Моментом вспышки считается момент появления пламени над поверхностью масла. После получения первой вспышки испытание продолжают, повторяя в тех же условиях повторное зажигание через 1 мин. Если при этом вспышки не произойдет, все испытание повторяют снова. Если испытанию подвергают неизвестный продукт, то предварительно определяют приблизительно его температуру вспышки.

За температуру вспышки принимают показание термометра в момент первой вспышки. Допустимое расхождение между параллельными определениями, производимыми с новыми порциями масла, не должно превышать $\pm 1^{\circ}$ при температуре вспышки до 50° , $\pm 2^{\circ}$ при температуре вспышки выше 50° и $\pm 3^{\circ}$ при температуре вспышки выше 200° .

Если расхождение составляет 4° и более, делают третье определение со свежей порцией продукта и за окончательный результат принимают среднее арифметическое между данными, отличающимися друг от друга не более, чем указано выше.

Определение температуры вспышки удобнее производить в приборе Мартенс—Пенского, снабженном электрическим нагревом (рис. 344). В комплект этого прибора входят: металлический стакан с электронагревательным элементом 1, металлический кожух 2 на треноге, заполненный внутри асбестом или другим теплоизоляционным материалом, тигель и крышка с укрепленными на ней деталями и фитильной зажигательной лампочкой 3, ртутные термометры и регулятор напряжения (латр) или реостат.

Определение температуры вспышки в приборе с электрообогревом производят по вышеописанной методике, но скорость подъема температуры регулируют латром или реостатом.

Перемешивание масла в приборе Мартенс—Пенского можно механизировать. Для этого удаляют гибкую передачу от мешалки и соединяют мешалку с мотором ДШС-2 (для швейных ма-

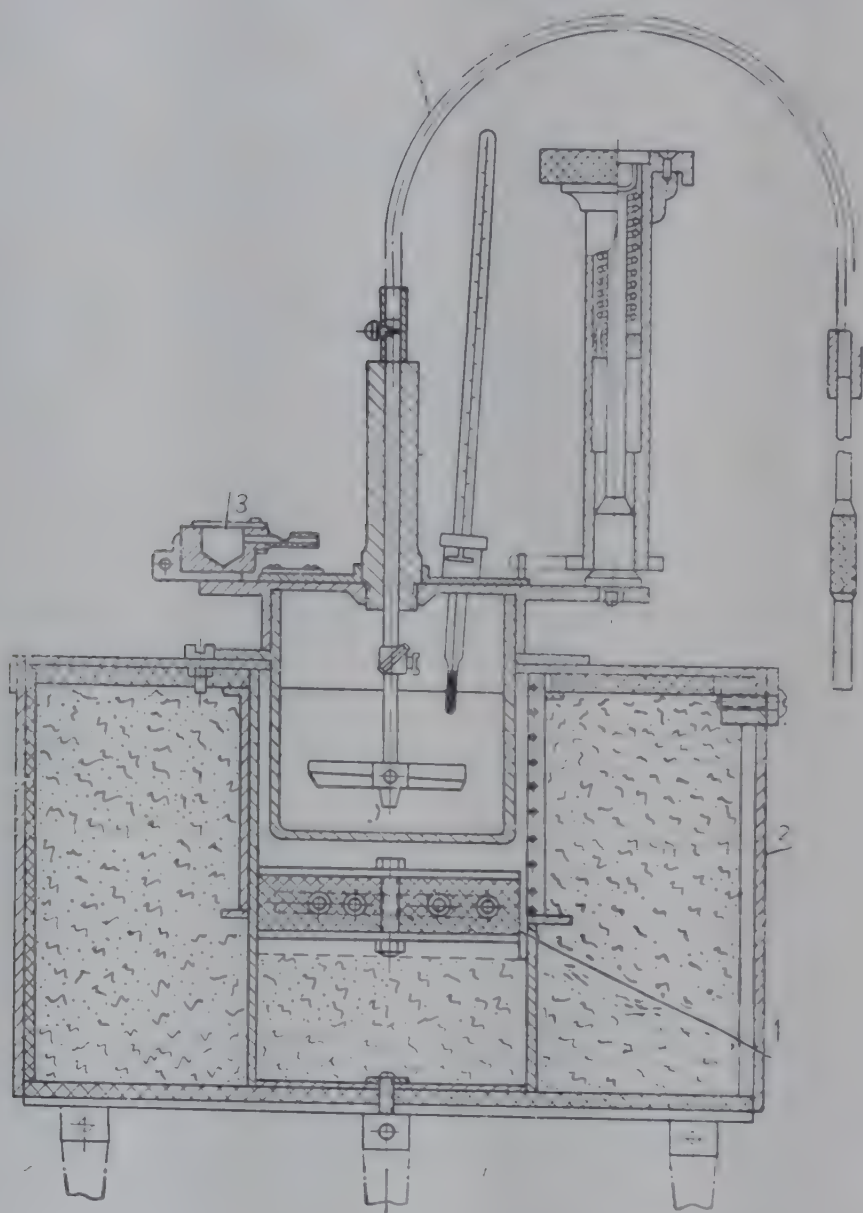


Рис. 344. Прибор Мартенс — Пенского с электрическим обогревом:

1 — стакан с электронагревательным элементом; 2 — кожух на треноге; 3 — лампочка для зажигания

шин) на 0,5 а (рис. 345). Скорость перемешивания регулируют реостатом.

При определении температуры вспышки записывают бароме-

трическое давление по барометру или по данным метеорологической станции.

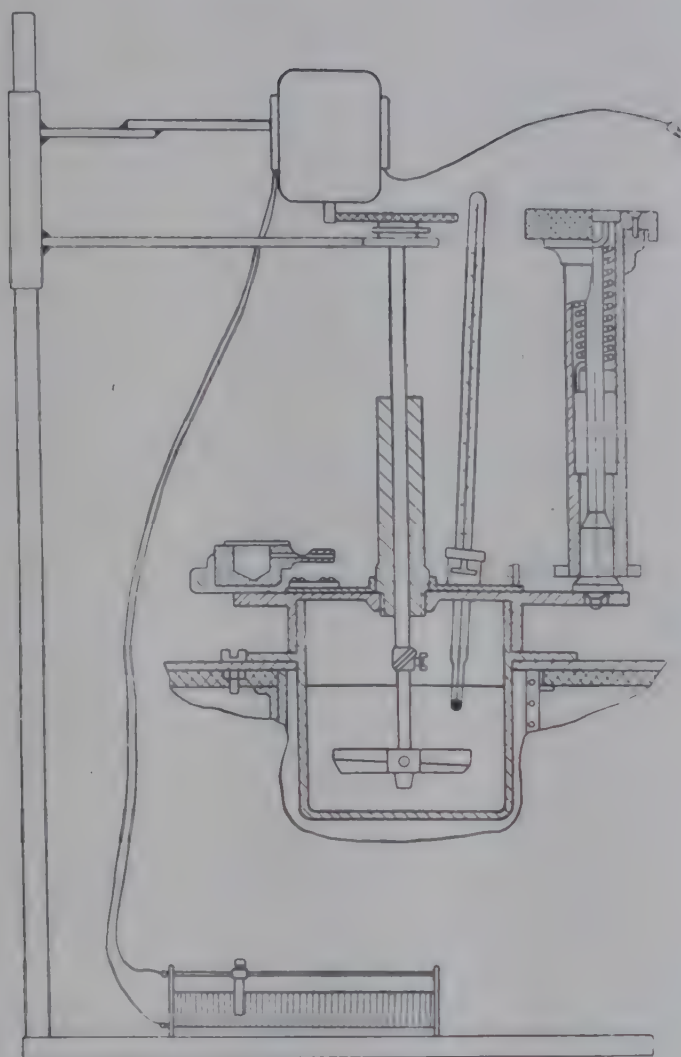


Рис. 345. Схема механизации перемешивания масла в приборе Мартенс — Пенского

При барометрическом давлении, отличающемся от 760 мм рт. ст. на 15 мм и более, вводят в показанную термометром температуру вспышки поправку (M), которую вычисляют по формуле

$$M = 0,0345(760 - p),$$

где p — фактическое барометрическое давление в мм рт. ст.

Вычисление производят с точностью до 1° . Поправку прибавляют к результату, если барометрическое давление ниже 760 мм рт. ст., и вычитают, если барометрическое давление выше 760 мм рт. ст. В табл. 199 даны поправки, вычисленные с точностью до 1° на основе приведенной формулы.

Барометрическое давление в мм рт. ст.	Поправка в °С
630—658	+ 4
659—687	+ 3
688—716	+ 2
717—745	+ 1
775—803	— 1

Определение температуры вспышки в открытом тигле Бренкена [6]

Прибор состоит из следующих деталей (рис. 346): штатив металлический с лапкой (высота штатива около 50 см); песочной железной бани с чашкой полушаровидной формы (высота бани 50 ± 5 мм, диаметр 100 ± 5 мм); железного (черного) щита для защиты прибора от движения воздуха (высота 55—65 см); тигля железного (диаметр 66 ± 1 мм, высота 47 ± 1 мм, толщина 1 мм); термометра (длина 290—305 мм, толщина 6—7 мм; длина шарика термометра не более 15 мм).

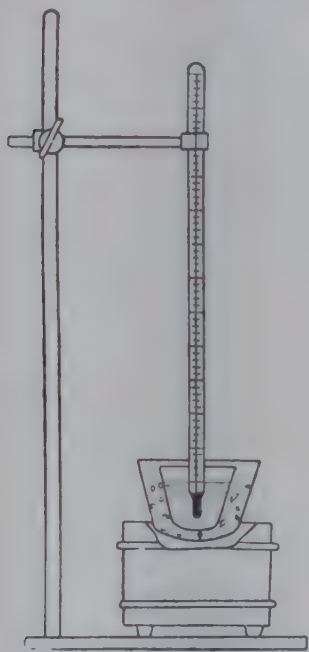


Рис. 346. Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле Бренкена

Шкала термометра — от 0 до 360°. Проверку его производят при рабочем погружении на 45 мм. Термометр следует проверять не реже одного раза в год.

Для определения температуры вспышки прибор помещают в затемненном месте комнаты, где вспышка хорошо видна и нет заметного движения воздуха.

При подготовке прибора берут песочную баню с таким количеством прокаленного песка, чтобы при вставленном в него тигле с маслом песок и масло находились на одном уровне и под тиглем был слой песка толщиной 5—8 мм.

Тигель промывают бензином, прогревают и охлаждают. Осторожно наливают в него испытуемое масло, не допуская разбрызгивания масла или смачивания им стенок тигля. Количество вносимого в тигель масла зависит от ожидаемой температуры вспышки: для масел с температурой вспышки до 220° уровень налитого масла должен отстоять на 12 мм от края тигля, для масел же с температурой вспышки выше 220° — на 18 мм от края тигля. Правильность наполнения тигля проверяют линейкой с делениями.

Вставив тигель в песочную баню, как указано выше, погружают в масло термометр в строго вертикальном положении на такую глубину, чтобы ртутный шарик занимал среднее положение на высоте слоя масла. Прибор окружают щитом и нагревают газовой горелкой или электрической плиткой. Вначале нагревание песочной бани ведут со скоростью повышения температуры масла до 10° в минуту. За 40° до ожидаемой температуры вспышки повышение температуры ограничивают до 4° в минуту.

Испытание начинают за 10° до ожидаемой температуры вспышки. Для этого через каждые 2° повышения температуры проводят по диаметру тигля на расстоянии около 12 мм от поверхности масла и параллельно ей пламенем зажигательного приспособления. Длина пламени для зажигания 3—4 мм. Время продвижения пламени от одного края до другого 2—3 сек.

Моментом вспышки считают время появления большого пламени над всей поверхностью продукта. В случае появления неясной вспышки определение повторяют через 2° .

За температуру вспышки принимают показание термометра в момент вспышки. Допускаемое расхождение между двумя параллельными определениями для продуктов со вспышкой до 150° составляет $\pm 2^{\circ}$ и $\pm 3^{\circ}$ для продуктов со вспышкой выше 150° .

В полученное значение температуры вспышки при необходимости вносят поправку на барометрическое давление (стр. 885).

Определение температуры воспламенения

Температуру воспламенения масла определяют в открытом тигле Бренкена или в приборе Мартенс—Пенского, сняв крышку с резервуара с маслом.

После определения температуры вспышки продолжают нагревать масло со скоростью повышения температуры $4\text{--}6^{\circ}$ в минуту. Через каждые 2° подъема температуры подносят пламя параллельно поверхности масла, не перемещивая его. Температуру, при которой масло загорается и горит в течение 5—6 сек, принимают за температуру воспламенения масла.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Кислотное число показывает, какое количество миллиграммов едкого калия необходимо для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в одном грамме жира. Однако при опре-

делении кислотного числа нерафинированных растительных масел щелочь расходуется не только на нейтрализацию собственно жирных кислот, но и других титруемых веществ, например фосфатидов и госсипола (в хлопковых маслах). Поэтому истинное кислотное число таких масел, обусловленное собственно жирными кислотами, не может быть найдено непосредственным титрованием раствора масла в соответствующем растворителе.

Истинное кислотное число (к. ч._{ист}) нерафинированных масел может быть вычислено, если известно содержание в масле фосфатидов и госсипола, по формуле Ржехина:

$$\text{к. ч.}_{\text{ист}} = \text{к. ч.} - (0,32 \cdot \Phi + 2,17 \cdot \Gamma),$$

где к. ч. — кислотное число масла, определенное титрованием;

0,32 — среднее число нейтрализации фосфатидов (в мг КОН на 1 г) растительных масел, деленное на 100 [7];

Φ — содержание в масле фосфатидов в %;

2,17 — число нейтрализации госсипола (в мг КОН на 1 г), деленное на 100 [8];

Γ — содержание госсипола в масле в %.

Кислотные числа жиров и масел зависят от качества сырья, способа получения масла или жира, условий их хранения и других факторов. Кислотное число отражает качество масла или жира.

По истинному кислотному числу можно вычислить содержание в жире свободных жирных кислот в процентах (х), пользуясь формулой

$$x = \frac{100 \cdot \text{к. ч.}_{\text{ист}}}{\text{ч. н.}} = \frac{100 \cdot \text{к. ч.}_{\text{ист}} \cdot M}{56110},$$

где к. ч._{ист} — истинное кислотное число масла;

ч. н. — среднее число нейтрализации жирных кислот, выделенных из масла после его омыления;

M — средний молекулярный вес жирных кислот;

56110 — молекулярный вес КОН в мг.

Для вычисления содержания свободных жирных кислот в масле с допустимой точностью можно воспользоваться средним молекулярным весом жирных кислот масла, приведенным в табл. 200 [2].

Когда известна природа жира или масла, приблизительное содержание в них свободных жирных кислот в процентах (кислотность) можно определить путем умножения истинного кислотного числа на соответствующие коэффициенты, значения которых представлены в табл. 201 [2].

По истинному кислотному числу (к. ч._{ист}) и по среднему числу нейтрализации жирных кислот (ч. н.), выделенных из жира после его омыления, можно вычислить содержание триглицеридов в процентах (х) в масле по следующей формуле:

$$x = 100 - \frac{100 \cdot \text{к. ч.}_{\text{ист}}}{\text{ч. н.}}.$$

Для определения кислотного числа жиров и масел применяют индикаторные методы и методы потенциометрического титрования [6, 9, 10].

Таблица 200

Наименование масла или жира	Средний молекулярный вес жирных кислот
Арахисовое	281
Говяжье сало	278
Касторовое	295
Кокосовое	203
Коровье	262
Кунжутное	283
Льняное	274
Маковое	279
Миндальное	279
Оливковое	283
Подсолнечное	283
Пальмовое	269
Пальмоядровое	217
Перилловое	287
Рапсовое	314
Сафлоровое	295
Хлопковое	282
Соевое	291
Спермацетовый	281
Свиной	278

Кислотное число определяют в масле, профильтрованном через бумажный фильтр при 18—25°. Если кислотное число определяют для расчета количества щелочи, необходимого для рафинации масла, фильтрацию масла не производят.

Таблица 201

Наименование масла или жира	Коэффициенты пересчета	Вычисление производится на кислоту	Молекулярный вес жирной кислоты
Кокосовое, пальмоядровое и т. п.	0,346	Лауриновую	200
Пальмовое	0,456	Пальмитиновую	256
Жиры, содержащие большое количество олеиновой кислоты . . .	0,503	Олеиновую	282
Касторовое	0,530	Рицинолевую	298
Рапсовое	0,602	Эруковую	338

Для вычисления истинного кислотного числа масла производят определение содержания фосфатидов и глицерола (в хлопковом масле) соответственно в фильтрованном или нефилтрованном масле.

Определение кислотного числа светлых масел

Для определения кислотного числа на технических весах отвешивают в колбу 3—5 г масла. К навеске приливают 50 мл нейтральной смеси (2:1) диэтилового эфира и 96%-ного этилового спирта.

Нейтральный растворитель готовят путем прибавления к смеси эфира и спирта нескольких капель 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина с последующей нейтрализацией этой смеси 0,1 н. раствором едкой щелочи до получения едва заметной розовой окраски.

Полученный раствор масла при постоянном помешивании быстро титруют 0,1 н. водным раствором КОН или NaOH до слаборозовой окраски, устойчивой в течение 30 сек.

При титровании водным раствором едкой щелочи количество спирта (который применялся один или вместе с эфиром) должно во избежание гидролиза раствора мыла по крайней мере в пять раз превышать количество израсходованной едкой щелочи. При определении кислотного числа рафинированных масел титрование следует производить из микробюретки.

Кислотное число (к. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{к. ч.} = \frac{5,611 \cdot V \cdot K}{P}, \quad (5)$$

где V — количество миллилитров 0,1 н. раствора едкой щелочи, израсходованное при титровании;

K — поправка к титру раствора щелочи;

P — навеска масла в г.

При анализе нерафинированных масел допустимые расхождения между параллельными определениями составляют 0,10 мг КОН. При анализе рафинированных масел расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,06 мг.

Определение кислотного числа темных масел индикаторным методом (нерафинированных хлопковых масел и др.)

Навеску масла от 1 до 5 г $\pm 0,01$ г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл с боковой отводной трубкой (рис. 347). Навеску берут в зависимости от интенсивности окраски масла, которую определяют цветомером ВНИИЖ-16 при толщине слоя 1 см (стр. 576).

В табл. 202 приведены соотношения между величиной навески и цветом масла.

К навеске масла приливают 50 мл нейтральной смеси, состоящей из двух частей диэтилового эфира и одной части 96%-ного этилового спирта и взбалтывают до растворения масла. К смеси добавляют 2 мл 1%-ного спиртового раствора тимолфталеина и титруют 0,1 н. водным раствором КОН при постоянном переме-

шивании содержимого колбы так, чтобы жидкость перемещалась в отводной трубке. Наблюдают за изменением окраски смеси во время титрования в тонком слое, находящемся в отводной трубке колбы. Титрование прекращают при переходе окраски в отводной трубке от желтой или красноватой к зеленовато-бурой или слабо-синей.

Таблица 202

Цвет масла в красных при 35 желтых	Навеска масла в г
До 20	5,0
От 20 до 30	4,5
От 30 до 40	4,0
От 40 до 50	3,0
От 50 до 60	2,5
От 60 до 70	2,0
От 70 до 80	1,5
Выше 80	1,0

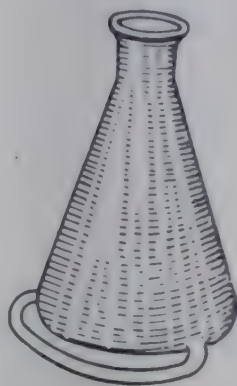


Рис. 347. Коническая колба с отводной трубкой

Кислотное число масла вычисляют по формуле (5). Допустимые расхождения между параллельными определениями составляют 0,3 мг КОН.

Определение кислотного числа темных масел¹ методом потенциометрического титрования [9, 10]

Растворяют в стакане 2—3 г масла в 35—45 мл нейтральной спирто-эфирной смеси (1:2). В раствор масла погружают индикаторный гладкий платиновый электрод. В другой стакан наливают насыщенный раствор хлористого калия и погружают в него насыщенный каломельный электрод, служащий электродом сравнения. Оба стакана соединяют сифоном, заполненным агар-агаром с насыщенным водным раствором хлористого калия.

Схема ячейки титрования изображена на рис. 348.

Провода от индикаторного (платинового) электрода и электрода сравнения (насыщенного каломельного) присоединяют к ламповому потенциометру. Присоединение электродов к потенциометру, регулировку и измерение э. д. с. производят так, как указано в руководстве по пользованию потенциометром.

После того как вся установка собрана, включают магнитную мешалку, определяют первоначальную э. д. с. раствора масла и начинают потенциометрическое титрование. Из бюретки спускают небольшими порциями 0,1 н. спиртовой раствор едкого калия,

¹ Нерафинированных хлопковых масел и др.

содержимое стакана перемешивают с помощью магнитной мешалки и снова измеряют э. д. с. Титрование ведут до достижения точки эквивалентности.

Определение эквивалентной точки производят двумя методами: титрованием до максимального значения отношения потенциала ΔE к соответствующему объему прибавляемой щелочи ΔV ; титрованием до определенного значения потенциала, соответствующего точке эквивалентности.

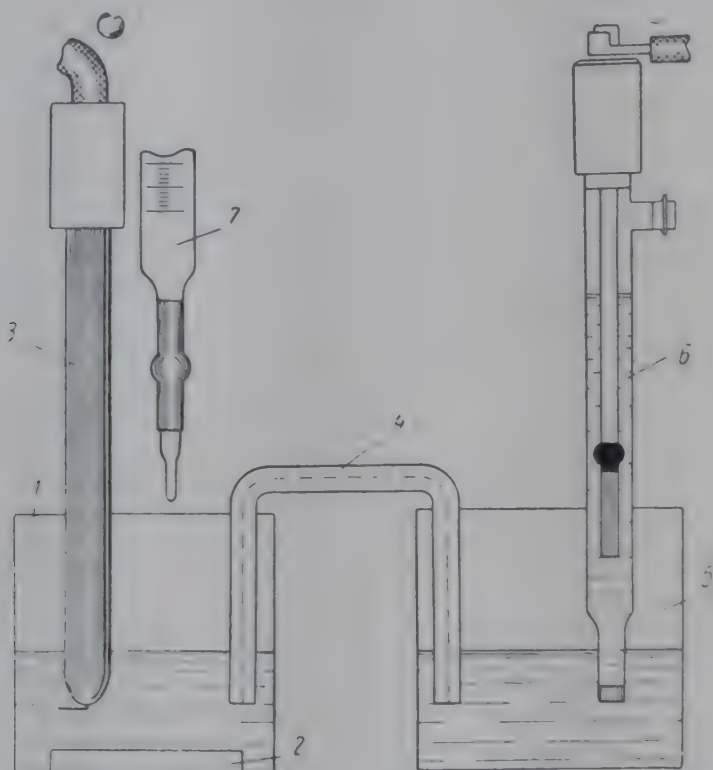


Рис. 348. Схема ячейки для определения кислотного числа потенциометрическим методом:

1 — стакан с раствором масла; 2 — магнит для перемешивания с помощью магнитной мешалки; 3 — платиновый электрод; 4 — сифон; 5 — стакан с насыщенным раствором хлористого калия; 6 — электрод сравнения (каломельный); 7 — бюретка с 0,1 н. спиртовым раствором едкого калия

Определение эквивалентной точки по максимальным значениям отношения $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ производят следующим образом. При титровании ведут запись количества израсходованной щелочи и изменения потенциала раствора, следя за изменением отношения потенциала ΔE к соответствующему изменению объема прибавляемой щелочи ΔV . Точка эквивалентности соответствует максимальному значению отношения $\frac{\Delta E}{\Delta V}$.

Для быстроты определения рекомендуется предварительным титрованием ориентировочно определить эквивалентную точку.

При точном определении эквивалентной точки приливают щелочи на 1,0—1,5 мл меньше, чем при предварительном титровании, и в дальнейшем щелочь добавляют по 0,10—0,05 мл. Титрование продолжают несколько дальше эквивалентной точки, записывая количество израсходованной щелочи и изменение потенциала раствора.

Пример определения точки эквивалентности:

V мл	E мв	ΔV мл	ΔE мв	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	—91			
1,0	—113	1,0	22	22 : 1 = 22
1,5	—128	0,5	15	15 : 0,5 = 30
1,6	—139	0,1	11	11 : 0,1 = 110
1,7 *	—155	0,1	16	16 : 0,1 = 160
1,8	—168	0,1	13	13 : 0,1 = 130
1,9	—177	0,1	9	9 : 0,1 = 90

* Точка эквивалентности.

Кислотное число масла вычисляют по формуле (5).

Определение эквивалентной точки титрованием до определенного потенциала выполняют следующим образом. Титрование ведут без записи изменений э. д. с. до заранее определенного потенциала, соответствующего точке эквивалентности. Для экспериментального определения значения этого потенциала готовят раствор 2—3 г светлого масла с добавкой 0,1 г чистой олеиновой кислоты в том же растворителе (нейтральной спирто-эфирной смеси 1 : 2). Раствор титруют, как указано выше, 0,1 н. спиртовым раствором КОН в присутствии индикатора фенолфталена до достижения слабо-розовой окраски и замечают показание реохорда потенциометра. Значение потенциала, соответствующего точке эквивалентности при работе с данными электродами, определяют несколько раз и среднее значение принимают за постоянную величину. В дальнейшем титруют любой образец масла до достижения найденного значения потенциала.

Кислотное число масла вычисляют по формуле (5).

Определение кислотного числа солевым методом

В плоскодонной колбе емкостью 100—200 мл или в специальной колбе для титрования (см. рис. 24, т. 2, стр. 115) взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г около 10 г масла.

В склянку приливают 50—60 мл насыщенного (35—36 %-ного) нейтрального раствора хлористого натрия и 0,5 мл 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина. Склянку закрывают резиновой пробкой и ее содержимое встряхивают; затем титруют 0,25 н. водным раствором едкого калия (при небольшом кислотном числе можно применять 0,1 н. раствор КОН). При титровании встряхивание повторяют всякий раз после прибавления 4—5 капель щелочи до исчезновения окраски нижнего слоя жидкости. Когда окраска нижнего слоя начинает исчезать медленно, склянку встряхивают уже после прибавления 1—2 капель раствора щелочи. Титрование ведут до появления устойчивого розового окрашивания нижнего слоя жидкости.

Вычисление кислотного числа производят по формуле (5). Метод может быть рекомендован для ускоренного определения кислотного числа темных и светлых масел. Однако необходимо иметь в виду, что этот метод дает менее надежные результаты, чем спирто-эфирный метод.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Число нейтрализации показывает, какое количество миллиграммов КОН необходимо для нейтрализации 1 г индивидуальных жирных кислот или смеси жирных кислот, выделенных из масла.

Число нейтрализации индивидуальных жирных кислот является константой, которая может служить для идентификации жирных кислот или контроля степени их чистоты. Оно представляет собой функцию молекулярного веса. Молекулярный вес (M) жирной кислоты вычисляют по формуле

$$M = \frac{56110}{\text{ч. н.}}$$

где ч. н. — число нейтрализации жирной кислоты.

По этой формуле можно также вычислить средний молекулярный вес смеси жирных кислот, зная их среднее число нейтрализации.

В табл. 203 представлены числа нейтрализации и молекулярные веса важнейших природных жирных кислот [2].

Число нейтрализации индивидуальных жирных кислот или смеси жирных кислот, выделенных из масла после его омыления, определяют макрометодом или полумикрометодом.

В первом случае около $2,0 \pm 0,005$ г жирных кислот растворяют в 40—60 мл теплого ($45—50^\circ$) нейтрализованного этилового спирта (96 %-ный), добавляют 0,5 мл фенолфталеина и титруют 0,5 н. водным или лучше спиртовым раствором КОН до не исчезающей в течение 30 сек розовой окраски.

Число нейтрализации (ч. н.) вычисляют по формуле

$$\text{ч. н.} = \frac{V \cdot 28,05 \cdot K}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,5 н. раствора КОН, пошедшее на титрование;
 28,05 — титр точно 0,5 н. раствора КОН, умноженный на 1000;
 K — поправка к титру 0,5 н. раствора КОН;
 P — навеска жирных кислот в г.

Таблица 203

Наименование кислоты	Формула	Молекулярный вес	Число нейтрализации
Масляная	$C_4H_8O_2$	88,10	636,79
Капроновая	$C_6H_{12}O_2$	116,15	483,00
Каприловая	$C_8H_{16}O_2$	144,21	389,05
Каприновая	$C_{10}H_{20}O_2$	172,26	325,69
Лауриновая	$C_{12}H_{24}O_2$	200,31	280,08
Миристиновая	$C_{14}H_{28}O_2$	228,36	245,68
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	218,80
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	284,47	197,23
Арахидовая	$C_{20}H_{40}O_2$	312,52	179,52
Бегеновая	$C_{22}H_{44}O_2$	340,57	164,73
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	282,45	198,63
Эруковая	$C_{22}H_{42}O_2$	338,56	165,72
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	280,44	200,06
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	201,51
Элеостеариновая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	201,51
Линановая	$C_{18}H_{26}O_3$	292,40	191,78
Паринаровая	$C_{18}H_{26}O_2$	276,40	202,98
Рицинолевая	$C_{18}H_{34}O_3$	298,45	188,30
Гиднокарповая	$C_{16}H_{26}O_2$	252,38	222,28
Чальмуговая	$C_{18}H_{32}O_2$	280,44	200,06

Во втором случае отвешивают 0,10—0,20 г $\pm 0,005$ г жирных кислот, добавляют 15 мл нейтрального этилового спирта или в случае труднорастворимых кислот 30 мл нейтральной смеси этилового спирта с диэтиловым эфиром (1:1) и титруют из микробюретки 0,1 н. водным или лучше спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Число нейтрализации (ч. н.) вычисляют по формуле

$$\text{ч. н.} = \frac{V \cdot 5,611 \cdot K}{P},$$

где 5,611 — титр точно 0,1 н. раствора КОН, умноженный на 1000.

Значения остальных букв те же, что и в предыдущей формуле.

При определении числа нейтрализации с применением водного раствора КОН необходимо следить за тем, чтобы в реакционной среде всегда было достаточное количество нейтрального спирта, так как недостаток спирта может вызвать гидролиз образующегося при титровании мыла по реакции



Свободная едкая щелочь, выделяющаяся в результате гидролиза, вызывает преждевременную окраску раствора, что занижает истинное число нейтрализации.

Для предотвращения гидролиза мыла в спирте должно содержаться к концу титрования не более 15% воды. При большем количестве воды в реакционной смеси к ней добавляют необходимое количество нейтрального спирта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ

Число омыления показывает, какое количество миллиграммов едкого калия необходимо для омыления связанных и для нейтрализации свободных кислот, входящих в состав 1 г исследуемого жира или воска.

Число омыления характеризует среднюю величину молекулярного веса кислот, входящих в состав глицеридов и восков, а следовательно, и их средний молекулярный вес.

В табл. 204 приведены молекулярные веса и числа омыления для однокислотных триглицеридов и наиболее известных эфиров, содержащихся в восках [2].

Таблица 204

Наименование	Формула	Молекулярный вес	Число омыления
Однокислотные триглицериды			
Триацетин	$C_3H_5(O \cdot C_2H_3O)_3$	218,1	772,5
Трибутирин	$C_3H_5(O \cdot C_4H_7O)_3$	302,2	557,5
Трикапроин	$C_3H_5(O \cdot C_6H_{11}O)_3$	386,3	436,1
Трикаприлин	$C_3H_5(O \cdot C_8H_{15}O)_3$	470,4	358,2
Трикалринин	$C_3H_5(O \cdot C_{10}H_{19}O)_3$	554,5	303,8
Трилаурин	$C_3H_5(O \cdot C_{12}H_{23}O)_3$	638,6	263,8
Тримиристин	$C_3H_5(O \cdot C_{14}H_{27}O)_3$	722,7	233,1
Трипальмитин	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$	806,8	208,8
Тристearин	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	890,9	189,1
Триарахин	$C_3H_5(O \cdot C_{20}H_{39}O)_3$	975,0	172,8
Трибегенин	$C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{43}O)_3$	1059,1	159,1
Триглицоцерин	$C_3H_5(O \cdot C_{24}H_{47}O)_3$	1143,2	147,4
Трицеротин	$C_3H_5(O \cdot C_{26}H_{51}O)_3$	1227,3	137,3
Тримелисин	$C_3H_5(O \cdot C_{28}H_{55}O)_3$	1311,3	127,7
Триолеин	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	884,8	190,4
Триэрукин	$C_3H_5(O \cdot C_{20}H_{41}O)_3$	1053,8	160,0
ТрилинOLEин	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	878,8	191,7
ТрилинOLEин	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	872,7	193,0
Триэстеарин	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	872,7	193,0
Эфиры, содержащиеся в восках			
Цетилапальмитат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{32}H_{64}O$	481,5	116,8
Октадецилапальмитат	$C_{28}H_{56}O \cdot C_{32}H_{64}O$	508,5	110,3
Церилпальмитат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{32}H_{64}O$	481,5	90,4
Мирицилапальмитат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{32}H_{64}O$	481,5	82,9
Цетиластеарат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{36}H_{72}O$	508,5	110,3
Церилстеарат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{36}H_{72}O$	508,5	73,8
Холестерилпальмитат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{32}H_{64}O$	481,5	91,9
Холестерилстеарат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{36}H_{72}O$	508,5	87,9
ХолестеринOLEат	$C_{26}H_{52}O \cdot C_{18}H_{35}O$	481,5	88,2

В табл. 205 приведены в качестве примера средние числа омыления некоторых масел с различным средним молекулярным весом жирных кислот [2].

Таблица 205

Наименование масла	Средний молекулярный вес жирных кислот	Среднее число омыления
Кокосовое	203	260
Пальмоядровое	217	244
Хлопковое	282	199
Подсолнечное	283	190
Касторовое	295	182
Рапсовое	314	172

Из приведенных в табл. 205 данных видно, что при значительном содержании жирных кислот с большим молекулярным весом, например эруковой (рапсовое масло), число омыления жира составляет около 172. Число омыления около 190 (подсолнечное масло) характерно для жиров, содержащих непредельные жирные кислоты ряда C_{18} . Число омыления около 200 (хлопковое масло) указывает на присутствие пальмитиновой кислоты в смеси с кислотами ряда C_{18} . Число омыления около 240–260 (пальмоядровое и кокосовое масла) соответствуют обычно жирам, содержащим лауриновую, миристиновую и более низкомолекулярные кислоты.

Для определения числа омыления отвешивают от 2 до 3 г профильтрованного жира с точностью $\pm 0,005$ г и помещают его в специальную колбу для омыления емкостью 200–250 мл, имеющую горлышко со шлифом для обратного воздушного холодильника (рис. 349). В колбу приливают из бюретки точно 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН, присоединяют к колбе обратный холодильник и смесь кипятят в течение 1 ч. Одновременно в другой колбе производят нагревание с обратным холодильником точно такого же количества 0,5 н. спиртового раствора КОН, но без навески жира (контрольный опыт). По окончании омыления холодильник и шлиф промывают 10 мл нейтрального спирта и еще не остывший мыльный раствор титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты. В качестве индикатора применяют при омылении светлых масел несколько капель 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и титруют до обесцвечивания мыльного раствора от одной капли соляной кислоты. При омылении темных

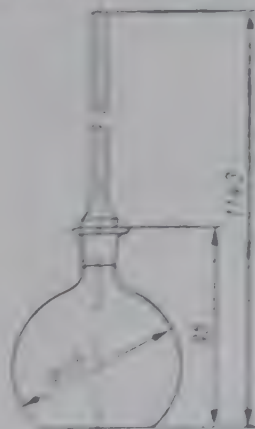


Рис. 349. Колба для омыления

масел применяют 0,75%-ный спиртовой раствор алкалиблау 6В или 1%-ный спиртовой раствор тимолфталейна и титруют до перехода окраски мыльного раствора в слабо-синий цвет (в присутствии алкалиблау) или до перехода от ясно выраженного синего цвета (в присутствии тимолфталейна) к цвету, присущему анализируемому маслу.

Число омыления (ч. о.) вычисляют по формуле

$$\text{ч. о.} = \frac{(V - V_1) K \cdot 28,055}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,5 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_1 — количество миллилитров 0,5 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,5 н. раствора соляной кислоты; 28,055 — титр 0,5 н. раствора KOH, умноженный на 1000;

P — навеска масла в г.

Точность метода $\pm 0,5$ мг, допустимые расхождения между параллельными определениями 1,0 мг KOH.

При анализе восков из-за плохой растворимости их в спирте навеску воска (3 г) предварительно растворяют в 25 мл ксилола или бензина (темпл. кип. 100°) при нагревании с обратным водяным холодильником. В дальнейшем поступают, как при анализе масел, однако время омыления увеличивают до двух часов.

По числу омыления (ч. о.) можно определить средний молекулярный вес (M) соответствующих глицеридов и содержащихся в них жирных кислот.

Средний молекулярный вес вычисляют по следующим формулам [11]:

эфирь жирных кислот и одноатомных спиртов, а также лактоны и моноглицериды

$$M_1 = \frac{56100}{\text{ч. о.}},$$

диглицериды

$$M_2 = \frac{2 \cdot 56110}{\text{ч. о.}},$$

триглицериды

$$M_3 = \frac{3 \cdot 56110}{\text{ч. о.}}.$$

По молекулярному весу глицеридов можно вычислить средний молекулярный вес жирных кислот, входящих в их состав. Для триглицеридов, например, средний молекулярный вес ($M_{\text{ср}}$) жирных кислот вычисляют по формуле

$$M_{\text{ср}} = \frac{M_3 - 38,01}{3},$$

где M_3 — молекулярный вес триглицерида;

38,01 — разность между молекулярным весом глицерина (92,06) и утроенным молекулярным весом воды (54,05).

Приготовление спиртового раствора КОН

Перед приготовлением спиртового раствора КОН спирт необходимо тщательно очистить от карбонильных соединений. Для этого к 1 л этилового спирта добавляют 10 г КОН и 5 г цинковой пыли. Смесь кипятят с обратным воздушным холодильником в течение 2 ч и спирт перегоняют.

Для приготовления примерно 0,5 н. спиртового раствора КОН растворяют в мерной колбе емкостью 1 л 35 г КОН в 20 мл воды и доводят до метки очищенным, как указано выше, спиртом. Раствор оставляют на сутки в закрытой колбе, затем быстро декантируют его в склянку из темного стекла с резиновой пробкой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРНОГО ЧИСЛА

Эфирное число показывает, какое количество миллиграммов КОН необходимо для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г жира, масла или воска. Для жиров, не содержащих свободных жирных кислот, эфирное число совпадает с числом омыления. Эфирное число дает представление об эфирах лишь при отсутствии в пробе ангидридов и лактонов.

Для определения эфирного числа взвешивают 2 г вещества с точностью $\pm 0,005$ г, растворяют навеску в 50 мл нейтральной смеси этилового спирта с бензолом (1:1) и точно нейтрализуют из микробюретки 0,5 н. спиртовым раствором КОН, применяя фенолфталеин в качестве индикатора. На основании полученных данных вычисляют кислотное число исследуемого продукта. Затем добавляют из бюретки 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН и омыляют, как принято при определении числа омыления (стр. 897).

Эфирное число (э. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{э. ч.} = \text{ч. о.} - \text{к. ч.},$$

где ч. о. — число омыления вещества;

к. ч. — кислотное число вещества.

Эфирное число жира или масла (но не воска) можно также вычислить по приведенной формуле, пользуясь результатами, полученными при определении кислотного числа и числа омыления обычным путем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ РЕЙХЕРТА — МЕЙССЛЯ И ПОЛЕНСКЕ

Число Рейхерта—Мейссля показывает, какое количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН необходимо для нейтрализации растворимых в воде летучих жирных кислот, выделенных в строго определенных условиях из 5 г жира.

Число Поленске показывает, какое количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН необходимо для нейтрализации нерастворимых в воде летучих жирных кислот, выделенных в таких же условиях из 5 г жира.

Числа Рейхерта—Мейссля и Поленске обычно определяют тогда, когда требуется установить присутствие глицеридов низко-

молекулярных кислот или свободных низкомолекулярных кислот в исследуемом жире. Числа Рейхерта—Мейссля и Поленске в жирах и маслах колеблются в зависимости от их жирнокислотного состава. В табл. 206 приведены указанные числа для некоторых жиров и масел.

Таблица 206

Наименование масла	Число Рейхерта — Мейссля	Число Поленске	Отношение
			ч. Поленске · 100 ч. Рейхерта — Мейссля
Коровье	20—36	1,3—3,5	7,3—9,1
Кокосовое	6,0—8,5	16,0—20,5	223—336
Пальмоядровое	4—7	8,5—11,0	183—212
Из виноградных косточек	0,5—4,0	Ниже 0,5	12—100
Масло какао	Ниже 1,0	0,5	50
Наиболее распространенные растительные масла (подсолнечное, хлопковое, соевое, льняное, рапсовое, арахисовое, касторовое и др.)	Ниже 1,0—0,5	Ниже 1,0—0,5	50—100

Для получения воспроизводимых результатов при определении чисел Рейхерта—Мейссля и Поленске необходимо строго придерживаться стандартных условий.

Определение числа Рейхерта — Мейссля

В колбу емкостью 300 мл отвешивают $5 \pm 0,01$ г жира. К навеске добавляют 16 мл нейтрального чистого глицерина [11] и 2 мл 50%-ного водного раствора NaOH, не содержащего CO₂. Раствор NaOH приливают из бюретки, закрытой сверху трубкой с натронной известью. Первые несколько капель при этом отбрасывают. Содержимое колбы нагревают при непрерывном осторожном перемешивании до тех пор, пока жир полностью не омылится и жидкость в колбе не станет прозрачной. Нагревание ведут на газовой горелке или на электроплитке, снабженной регулятором напряжения. Омыление обычно заканчивается в течение 15 мин. Следует избегать перегрева жидкости.

После омыления колбу охлаждают до 80—90°, приливают в нее 90 мл кипящей дистиллированной воды и нагревают до полного растворения мыла. Прозрачный мыльный раствор должен быть бесцветным или только слегка желтоватым. К мыльному раствору добавляют 50 мл 5%-ного раствора серной кислоты и 0,6—0,7 г прокаленной измельченной пемзы (проход через сито с диаметром отверстий 2,0 мм и остаток на сите с диаметром отверстий 1,5 мм). Тотчас после этого колбу 5 (рис. 350) присоединяют к хо-

лодильнику 3 при помощи насадки 4 и нагревают с такой интенсивностью, чтобы за 19—21 мин в мерную колбу 1 перегналось 110 мл жидкости. За начало перегонки принимают момент, когда в трубке холодильника появится первая капля дистиллята. Температура воды на выходе из холодильника должна быть в пределах 15—20°.

После того как будет собрано точно 110 мл жидкости, нагревание прекращают и вместо мерной колбы 1 подставляют под холодильник другой приемник. Мерную колбу погружают на 10 мин в воду с температурой 15°. Колбу погружают так, чтобы верхняя метка на горлышке колбы находилась на 1 см ниже уровня воды в термостате.

По истечении 10 мин содержимое колбы перемешивают вращением (не встряхивая) и фильтруют через сухой бумажный фильтр (диаметр фильтра 7—8 см). В случае появления муты в фильтрате, обусловленной наличием эмульгированных твердых кислот, фильтрат встряхивают с небольшим количеством кизельгура и вновь профильтровывают через тот же фильтр. Отбирают 100 мл прозрачного фильтрата, прибавляют к нему 3—4 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH или KOH.

Аналогичным образом проводят контрольный опыт без жира, заменяя омыление на плитке нагреванием на водяной бане в течение 15 мин.

Число Рейхерта — Мейссля (РМ) вычисляют по формуле

$$PM = (V - V_1) K \cdot 1,1 ,$$

где V — количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на титрование в основном опыте;

V_1 — то же, пошедшее на титрование в контрольной пробе;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора щелочи;

1,1 — коэффициент (отношение 110/100 мл).

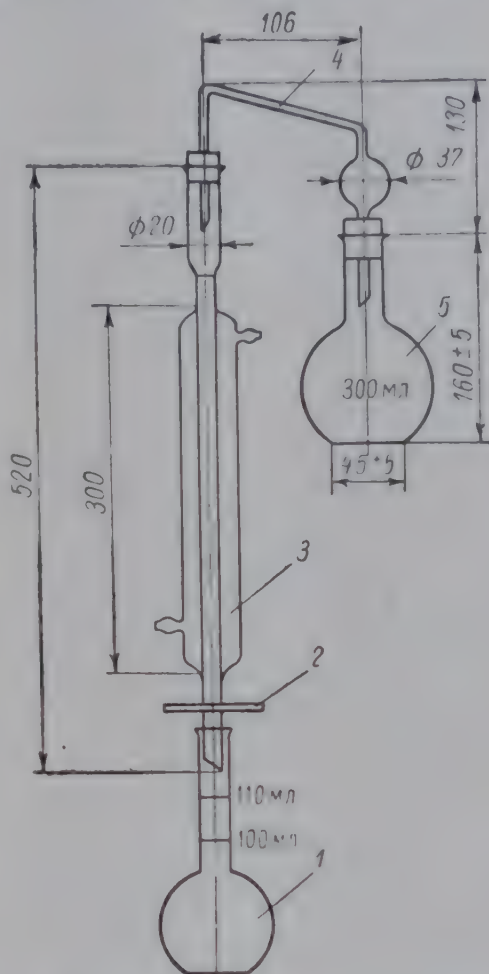


Рис. 350. Установка для определения числа Рейхерта — Мейссля:

1 — мерная колба; 2 — пластинка для предохранения от попадания капель воды с поверхности холодильника в колбу; 3 — холодильник; 4 — каплеуловитель; 5 — колба

Определение числа Поленске

После определения числа Рейхерта — Мейссля холодильник и оба приемника промывают последовательно три раза дистиллированной водой, имеющей температуру 15°, порциями по 15 мл. Этими же порциями воды промывают фильтр, заполняя его каждый раз доверху. Промывные воды отбрасывают, а остающиеся на фильтре водонерастворимые кислоты растворяют в спирте. Для этого также последовательно три раза промывают 90%-ным нейтральным этиловым спиртом порциями по 15 мл холодильник, оба приемника и фильтр. Каждую порцию спирта наливают на фильтр после того, как полностью стечет предыдущая. Спиртовые фильтраты собирают вместе, титруют 0,1 н. раствором NaOH или KOH и вычисляют число Поленске (Ч. П.) по формуле

$$\text{Ч. П.} = V \cdot K,$$

где V — количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на титрование;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора щелочи.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 10,0% (отн.) при числе Поленске, равном 2. Для числа Поленске от 2 до 5 максимальное расхождение не должно превышать 8,0% и при числе Поленске выше 10 максимальное расхождение должно быть не более 4,0%.

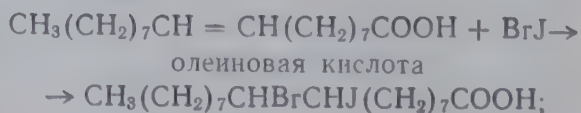
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДНОГО ЧИСЛА [2, 6, 11—15]

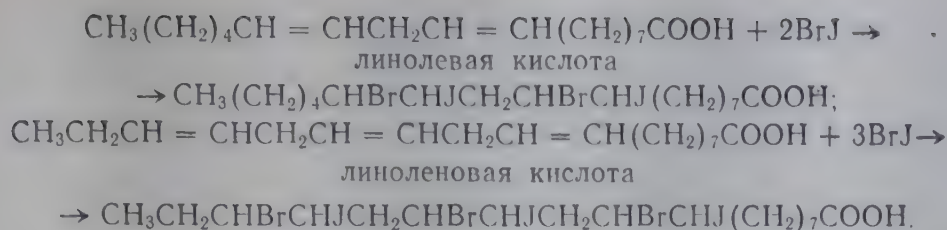
Под йодным числом понимают количество граммов йода, эквивалентное галогену, присоединившемуся к 100 г исследуемого жира или жирных кислот.

Йодное число — одна из наиболее важных «констант», или чисел жира. Оно указывает на содержание в жире непредельных жирных кислот, что дает возможность судить о склонности жира ко всякого рода превращениям (окислению, присоединению водорода и т. п.) и о чистоте и натуральности исследуемого жира.

Определение йодного числа основано на том, что некоторые галогены, как, например, Cl_2 , Br_2 , обладают способностью количественно насыщать этиленовые связи в условиях, при которых эта реакция не сопровождается замещением водорода на галоген.

Величина йодного числа зависит от числа этиленовых связей в ненасыщенных жирных кислотах: с увеличением количества этиленовых связей в углеродной цепи жирных кислот (при одном и том же числе углеродных атомов) йодное число увеличивается (табл. 207), так как возрастает количество присоединившегося галогена:





Т а б л и ц а 207

Наименование кислоты	Число углеродных атомов в цепи	Число этиленовых связей в молекуле	Положение этиленовых связей в углеродной цепи	Йодное число
Олеиновая	18	1	9, 10	89,87
Линолевая	18	2	9, 10 и 12, 13	181,14
Линоленовая	18	3	9, 10; 12, 13; 15, 16	273,51

Йодное число изменяется в зависимости от длины углеродной цепи жирных кислот или от их молекулярного веса. С удлинением углеродной цепи в молекулах жирных кислот йодное число уменьшается при одном и том же числе этиленовых связей (табл. 208).

Т а б л и ц а 208

Наименование кислоты	Число углеродных атомов в молекуле	Молекуляр- ный вес	Количество этиленовых связей в цепи	Йодное число
Пальмитолеиновая	16	254	1	99,78
Олеиновая	18	282	1	89,87
Эруковая	22	338	1	74,98

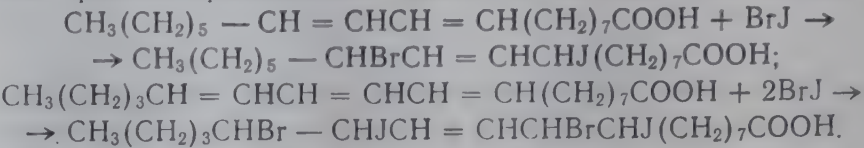
Присоединение галогена к этиленовым связям зависит также от положения их в углеродной цепи. С приближением этиленовой связи к карбоксильной группе жирных кислот их йодные числа, определяемые по методу Гюбля, уменьшаются (табл. 209).

Т а б л и ц а 209 [16]

Позиционные изомеры олеиновой кислоты	Йодное число	
	определен- ное по Гюблю	рассчи- танное
2-Октадеценовая	9,04	89,07
3-Октадеценовая	16,27	89,7
4-Октадеценовая	26,96	89,7
6-Октадеценовая	89,7	89,7

На присоединение галогена к этиленовым связям оказывает влияние их сопряжение. Сопряженные этиленовые связи, как правило, при применении обычных методов определения йодного числа насыщаются галоидом не полностью.

Например, при определении по методам Гюбля, Гануса, Кауфмана и по некоторым другим методам йодного числа масел, в состав глицеридов которых входят полиненасыщенные кислоты с сопряженными этиленовыми связями, галогены присоединяются к одной из двух сопряженных связей в случае диеновых кислот и к двум из трех сопряженных связей в случае триеновых кислот:



Поэтому для линоленовой кислоты йодное число, определяемое методом Гюбля, составляет 273,7, а для ее изомера — элеостеариновой кислоты, имеющей три сопряженных этиленовых связи, около 182.

Определение общей ненасыщенности или истинного йодного числа таких масел, в состав глицеридов которых входят кислоты с сопряженными этиленовыми связями (тунговое масло, масло катальпы и др.), производят специальными методами (методы Вобурна, Мукхерджи и некоторые другие), обеспечивающими присоединение галогена ко всем сопряженным этиленовым связям радикалов жирных кислот.

Йодные числа индивидуальных триглицеридов зависят в свою очередь от степени ненасыщенности радикалов их жирных кислот и количества ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав глицеридов (табл. 210).

Таблица 210

Наименование триглицеридов	Йодное число
Трилиноленин	261,8
Трилинолеин	173,3
Стеародилиноленин	115,91
Стеароолеолиноленин	86,06
Триолеин	86,06
Диолеозруцин	80,25
Олеодиэруцин	75,82
Триэруцин	71,90
Пальмитодиолеин	58,61
Стеародиолеин	57,25
Дистеаролиноленин	57,24
Дипальмитоолеин	43,32
Дистеароолеин	28,56

Для определения йодного числа жиров и жирных кислот было предложено большое число методов, из числа которых наибольшее

шее распространение получили методы Гюбля, Гануса, Кауфмана и Вийса.

Точность определения йодного числа любым методом зависит от многих факторов, поэтому для получения воспроизводимых и надежных результатов необходимо строго соблюдать все детали описываемых ниже методик.

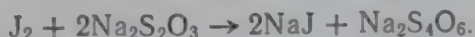
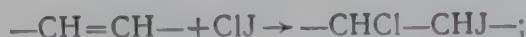
Для определения йодного числа берут масло, профильтрованное при комнатной температуре.

Определение йодного числа по методу Гюбля

Метод Гюбля основан на применении в качестве реагента хлористого йода, образующегося при взаимодействии сулемы с йодом в спиртовых растворах по реакции



Хлористый йод присоединяется по месту этиленовых связей жирнокислотных радикалов, а избыток его оттитровывается раствором тиосульфата натрия в присутствии йодистого калия и воды:



Для определения йодного числа в колбу емкостью 500 мл с пришлифованной пробкой вносят навеску жира в количестве 0,1—1,0 г (в зависимости от йодного числа), наливают в нее 10 мл хлороформа и осторожно взбалтывают содержимое колбы до полного растворения жира. Затем приливают из бюретки 25 мл раствора Гюбля. Колбу закрывают пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия, и оставляют в темноте.

Время настаивания с раствором Гюбля устанавливается в зависимости от предполагаемого йодного числа масла: для масел с йодным числом до 30 оно составляет 6 ч; от 50 до 100 — 12 ч; от 100 до 150 — 18 ч; от 150 до 200 — 24 ч.

По истечении указанного времени к жидкости прибавляют 15—20 мл 10%-ного раствора йодистого калия, 100 мл дистиллированной воды и титруют смесь 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до получения светло-желтого (соломенного) цвета, после чего прибавляют 1 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до полного исчезновения синего окрашивания.

Одновременно с основным опытом ставят в точно таких же условиях контрольный опыт без навески жира.

Йодное число (й. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{й. ч.} = \frac{100 \cdot 0,01269 (V_1 - V_2) K}{P} = \frac{1,269 (V_1 - V_2) K}{P}, \quad (6)$$

где V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование контрольной пробы;

V_2 — количество миллилитров 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

P — навеска жира в г.

Навеску жира или масла берут в зависимости от предполагаемого йодного числа:

Й. ч.	Навеска в г
30	1
30—50	0,6
50—100	0,3
100—150	0,2
150—200	0,1

Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 1% от йодного числа.

Приготовление раствора Гюбля

Растворяют 30 г сулемы в 500 мл этилового спирта крепостью 96°. К полученному раствору прибавляют 500 мл спиртового раствора йода (25 г возогнанного йода растворяют в 500 мл 96%-ного спирта). Смешивать растворы сулемы и йода следует за 48 ч до опыта (титр свежеприготовленного раствора быстро меняется).

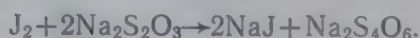
В растворе Гюбля с течением времени идут различные побочные реакции, которые в конечном счете приводят к установлению сложной равновесной системы. Таким образом, раствор через некоторое время стабилизируется.

Определение йодного числа по методу Гануса

Метод Гануса основан на применении в качестве реагента бромистого йода, образующегося при смешении брома с йодом в безводной уксусной кислоте



Бромистый йод присоединяется к этиленовым связям ненасыщенных жирных кислот и избыток его оттитровывается раствором тиосульфата натрия в присутствии йодистого калия и воды:



Определение йодного числа по этому методу (в отношении применяемой посуды, навесок исследуемого вещества, количества реактивов) проводят так же, как и по методу Гюбля (стр. 905).

После прибавления в колбу с испытуемым маслом раствора Гануса и перемешивания ее ставят в темное место на 1 ч. Затем прибавляют 20 мл 10%-ного раствора KJ и 100 мл дистиллированной воды; выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. К концу титрования прибавляют несколько капель 1%-ного раствора крахмала в качестве индикатора.

Одновременно в таких же условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Йодное число (й. ч.) вычисляют по формуле (6).

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 1% от йодного числа.

Метод Гануса дает совпадающие результаты с методом Гюбля при отсутствии в исследуемом объекте соединений с сопряженными этиленовыми связями.

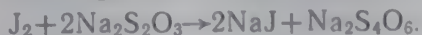
Метод рекомендуется для исследовательских целей, идентификации жиров и при контроле производства.

Приготовление раствора Гануса

13 г возогнанного, тонко растертого в фарфоровой ступке йода растворяют примерно в 1 л безводной уксусной кислоты (в мерной колбе) и добавляют 8,2 г брома. Содержимое колбы встряхивают и объем жидкости в колбе доводят до метки уксусной кислотой. Бром удобнее брать пипеткой (автоматической) в объеме 2,6 мл (уд. вес брома — 3,14). Избыток брома вреден, так как свободный бром вызывает замещение водорода, поэтому через раствор пропускают углекислый газ до полного удаления (в виде паров) избыточного брома.

Определение йодного числа по методу Кауфмана

Метод Кауфмана основан на применении в качестве реагента непрочного соединения NaBrBr_2 , которое образуется при растворении в метиловом спирте соответствующих количеств брома (Br_2) и бромистого натрия (NaBr). Бром из соединения NaBrBr_2 отщепляется и присоединяется к этиленовым связям жирных кислот, причем активность его недостаточна для замещения водорода. При прибавлении к раствору Кауфмана йодистого калия выделяется эквивалентное количество йода, который оттитровывают, как обычно, тиосульфатом натрия:



Макрометод

Для определения йодного числа в колбу емкостью 500 мл с прилифовой пробкой берут навеску жира в таких же количествах как и в методе Гюбля (стр. 906), и растворяют ее в 10 мл хлороформа. Затем из бюретки приливают 20 мл раствора Кауфмана и колбу с реакционной смесью ставят в темное место на 1—1,5 ч, причем время зависит от предполагаемой величины йодного числа (на 1 ч для масел с й. ч. до 100; на 1,5 ч, если й. ч. больше 100).

По истечении указанного времени в колбу приливают 10—15 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 50—60 мл дистиллированной воды. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора применяют 1%-ный раствор крахмала.

Одновременно в аналогичных условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Йодное число (й. ч.) вычисляют по формуле (6).

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 1% от йодного числа.

Метод применяется в исследовательской работе, при идентификации жиров и при контроле производства. Результаты определения йодных чисел по описанному методу обычно на 1—3% выше, чем по методу Гюбля.

Приготовление раствора Кауфмана

В 1 л метилового спирта (перегнанного над окисью кальция) растворяют 140 г NaBr (высушенного при 130°). Раствор хорошо взбалтывают и оставляют на 24 ч. По истечении указанного срока к раствору прибавляют 5,1 мл Br₂. Через 10—15 мин раствор готов к употреблению.

Полумикрометод

0,010—0,015 г жира взвешивают с точностью $\pm 0,0002$ г и помещают в колбу емкостью 100 мл с пришлифованной пробкой. Прибавляют 2 мл хлороформа, колбу встряхивают, затем из бюретки приливают точно 5 мл раствора Кауфмана, причем надо особенно тщательно следить за последними каплями приливаемого раствора. Содержимое колбы тщательно смешивают, осторожно вращая колбу рукой в течение минуты.

Если жиры имеют йодное число выше 110, колбу ставят в темное место на 15 мин; если йодное число меньше 110, в колбу сразу после смешивания добавляют 3 мл 10%-ного раствора йодистого калия и титруют выделившийся йод 0,05 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в конце титрования крахмал в качестве индикатора.

Одновременно в таких же условиях ставят контрольную пробу. Йодное число вычисляют по формуле

$$\text{й. ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,006345K \cdot 100}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы;

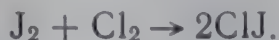
V_2 — количество миллилитров 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,05 н. раствора тиосульфата натрия;

P — навеска жира в г.

Определение йодного числа по методу Вийса

Метод Вийса в принципе аналогичен методу Гюбля, но отличается от него тем, что вместо спиртового раствора ClI применяют раствор ClI в безводной уксусной кислоте, в которой хлор взаимодействует с йодом по уравнению



Для определения йодного числа навеску жира 0,15—1,0 г (в зависимости от ожидаемого йодного числа) помещают в колбу емкостью 500 мл с пришлифованной пробкой. Навеску растворяют в 10 мл четыреххлористого углерода или хлороформа. Затем к раствору приливают точно 25 мл раствора Вийса и смесь оставляют в темноте на 30 мин (для невысыхающих масел) или на 1 ч (для полувывсыхающих и высыхающих масел). По истечении указанного времени приливают в колбу 15 мл 10%-ного раствора KI и 100 мл дистиллированной воды и смесь титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В конце титрования приливают 2 мл 1%-ного раствора крахмала. Одновременно ставят в тех же условиях контрольный опыт без навески жира.

Йодное число (й. ч.) вычисляют по формуле (6).

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 1% от йодного числа. Метод Вийса дает более высокие йодные числа (на 3—5%), чем метод Гюбля, что можно объяснить большей активностью хлористого йода в уксусной кислоте по сравнению с его активностью в спиртовом растворе.

Метод Вийса в Англии и США принят в качестве арбитражного.

Приготовление раствора Вийса

В 1 л ледяной уксусной кислоты растворяют 13 г дважды возогнанного йода и пропускают в раствор очищенный хлор до тех пор, пока титр раствора по тиосульфату натрия не увеличится в два раза. Для получения хороших результатов раствор должен быть приготовлен с большой тщательностью. В растворе не должно быть избытка свободного хлора (Cl_2), но необходим очень небольшой избыток йода.

Определение йодного числа по методу Маргошеса

Способ основан на применении в качестве реагента йодноватистой кислоты, которая образуется при взаимодействии йода с водой по уравнению



Эта реакция в спиртовых растворах происходит в ничтожной мере, но увеличивается в присутствии ненасыщенных связей и осо-

бенно при прибавлении избытка воды. Образующаяся при этом йодноватистая кислота взаимодействует с этиленовыми связями гораздо быстрее галоидов:



Для определения йодного числа берут в предварительно высушенную колбу емкостью 500 мл навеску 0,1—0,15 г растительных масел или 0,2—0,25 г твердых жиров. В колбу приливают 10 мл этилового спирта (для твердых жиров 10 мл абсолютного спирта с 2% амилового спирта), закрывают ее корковой пробкой с воздушным холодильником и нагревают в течение 15—20 мин на водяной бане с температурой 50—60°. По истечении указанного срока колбу охлаждают. В это же время нагревают следующую колбу и готовят все необходимое для титрования первой пробы.

После того как колба охладится до комнатной температуры (для твердых жиров до температуры 25°), в нее приливают точно 25 мл раствора Маргошеса и 200 мл дистиллированной воды ($t = 20^\circ$) и секундомером отмечают время. Через 5 мин смесь титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ как можно быстрее. Вначале раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приливают струей до получения желто-соломенного цвета, затем, добавив несколько капель крахмала, раствор оттитровывают до исчезновения окраски так, чтобы на титрование уходило не более 2—3 мин. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт без навески жира.

Вычисление йодного числа производят по формуле (6).

Для более быстрого определения йодных чисел можно пользоваться следующим вариантом метода Маргошеса. В колбу (с шлифованной пробкой) с навеской жира наливают 10—15 мл абсолютного спирта для растворения жира, 25 мл раствора Маргошеса, 200 мл дистиллированной воды и все сильно взбалтывают. После пятиминутного стояния избыток йода титруют тиосульфатом натрия.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 1,5% от йодного числа.

Метод Маргошеса отличается простотой и позволяет очень быстро получить готовый результат. Однако по точности и воспроизводимости он уступает другим описанным выше методам.

Приготовление раствора Маргошеса

25 г дважды возогнанного йода растворяют в 1 л 96%-ного этилового спирта. После растворения йода раствор готов к употреблению. Раствор Маргошеса сохраняет свой титр постоянным в течение 14 дней. К 30-му дню хранения его титр меняется обычно не более чем на 3%.

Определение йодного числа по методу Розенмунда—Кунгена

Метод основан на применении в качестве реагента пиридин-сульфатдибромида ($C_6H_5N \cdot H_2SO_4 \cdot Br_2$), растворенного в ледяной уксусной кислоте.

Для определения йодного числа берут в колбу емкостью 500 мл с пришлифованной пробкой навеску жира 0,1—0,2 г и растворяют ее в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл хлороформа. Затем из бюретки добавляют точно 25 мл раствора Розенмунда—Кунгена, реакционную смесь встряхивают и колбу с содержимым оставляют стоять в темноте в течение 20 мин. По истечении указанного времени добавляют 20 мл 10%-ного раствора KI и 80—100 мл дистиллированной воды и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ до светло-желтого (соломенного цвета). Затем добавляют несколько капель 1%-ного раствора крахмала и титруют до полного обесцвечивания. Точно в таких же условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Вычисление йодного числа ведут по формуле (6).

При высоких значениях йодных чисел (выше 100) описанный метод дает заниженные результаты по сравнению с методом Гюбля. При малых значениях (до 100) йодных чисел (говяжий жир, саломас и др.) результаты обоих методов почти совпадают.

Методом рекомендуется пользоваться для приблизительных определений йодного числа.

Приготовление раствора Розенмунда—Кунгена

8 г пиридина растворяют в 20 мл ледяной уксусной кислоты и 10 г концентрированной H_2SO_4 . Раствор осторожно смешивают в мерной колбе емкостью 100 мл с 20 мл ледяной уксусной кислоты и полученную смесь хорошо встряхивают. Далее к этой смеси добавляют 8 г брома, растворенного в 20 мл ледяной уксусной кислоты, и доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки. Содержимое колбы хорошо взбалтывают и после непродолжительного стояния применяют для работы.

Определение йодного числа ускоренным методом Генгриновича

Метод основан на применении в качестве реагента хлористого йода, образующегося при взаимодействии йодноватокислого калия с йодом в кислой среде по реакции



Для определения йодного числа вносят в склянку емкостью 200—300 мл с притертой пробкой навеску жира (для высыхающих масел — около 0,08 г, для полувсыхающих — около 0,2 г, для твердых жиров — около 0,4 г), прибавляют 3 мл диэтилового эфира, 25 мл реактива Генгриновича и смесь взбалтывают

в течение 1 мин. Затем в колбу вносят 10 мл 10%-ного раствора КJ и 50 мл дистиллированной воды. Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия сначала до желто-соломенного цвета, затем после прибавления нескольких капель 1%-ного раствора крахмала и 2—3 мл хлороформа — до исчезновения синей окраски.

При анализе твердых жиров приливают 6 мл эфира и еще 25 мл воды.

Параллельно в аналогичных условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Йодное число (й. ч.) вычисляют по формуле (6).

Метод рекомендуется для быстрых, но приблизительных определений йодного числа.

Приготовление реактива Генгриновича

В склянку с притертой пробкой емкостью 200—300 мл вносят 10,1 г измельченного йода, 4,2 г йодноватокислого калия (KJO_3) и 50 мл концентрированной (37%-ной) соляной кислоты и, закрыв ее пробкой, встряхивают содержимое до получения однородного раствора. Затем к реакционной смеси прибавляют 20 мл хлороформа, 50 мл дистиллированной воды и вновь встряхивают. Если хлороформный слой при этом окрашивается в темно-коричневый цвет, что указывает на присутствие избыточного свободного йода, то к нему прибавляют по каплям 1%-ный раствор йодноватокислого калия до исчезновения окраски. Если же хлороформный слой остается бесцветным, то для устранения возможного избытка йодноватокислого калия к раствору прибавляют по каплям 1%-ный раствор йодистого калия до появления окраски, а затем эту окраску удаляют каплей 1%-ного раствора йодноватокислого калия. Водный слой переносят в мерную колбу емкостью 1 л и объем его доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор можно готовить и другим способом: в концентрированной соляной кислоте растворяют 11 г КJ и 7 г KJO_3 ; в остальном поступают так же, как описано выше. В этом случае хлористый йод образуется по реакции



Приготовленный раствор имеет концентрацию активного галогена, близкую к 0,2 н. Поправочный фактор устанавливают титрованием раствора после прибавления к нему КJ. Для титрования берут 20 мл раствора, прибавляют 1 г КJ и выделившийся йод титруют, как обычно, 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Определение йодного числа рефрактометрическим методом

Метод основан на эмпирической зависимости между показателем преломления и йодным числом свежих натуральных масел,

не содержащих оксикислот, циклических кислот и сопряженных связей. Методика определения состоит в следующем.

Определяют показатель преломления исследуемого масла с помощью рефрактометра (точность определения 0,0002) при 20° или при другой какой-либо температуре. В случае определения показателя преломления не при 20° полученный результат приводят к данной температуре по формуле, приведенной на стр. 587. Показатель преломления для одного и того же образца определяют два — три раза. Средний результат, полученный при 20° или приведенный к этой температуре, подставляют в формулу [6, 13]

$$\text{й ч.} = \frac{(n_D^{20} - 1,4595) \cdot 100}{0,0118},$$

где й. ч. — йодное число масла;

n_D^{20} — средний показатель преломления масла при 20°.

В приведенной формуле зависимость между показателем преломления и йодным числом найдена при применении метода Гюбля. Рефрактометрический метод применим лишь к свежим натуральным маслам с кислотным числом до 2,25 мг КОН. Метод позволяет получать результат с точностью до 3% (отн.) и рекомендуется для быстрых, но ориентировочных определений йодного числа. Для более точного определения йодного числа льняного и соевого масел по показателю преломления следует пользоваться формулами, приведенными на стр. 588.

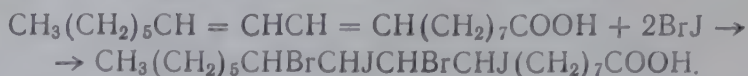
Определение общей ненасыщенности

Определение общей ненасыщенности, или истинного йодного числа, жира, структурными элементами которого являются полиеновые кислоты с сопряженными этиленовыми связями, может быть выполнено методами, например Вобурна [14], Мукхерджи [15] и методом насыщения двойных связей парами брома в тонком слое масла. Ниже дается описание метода Вобурна, получившего наибольшее распространение. Методика определения общей ненасыщенности путем непосредственного насыщения двойных связей парами брома в тонком слое масла описана в т. 4, стр. 300.

Определение общей ненасыщенности по методу Вобурна

Известно, что растворы бромистого йода, имеющие концентрацию в 1,6 раза большую, чем концентрация раствора Гануса, могут быть использованы для определения общей ненасыщенности глицеридов и жирных кислот с сопряженными этиленовыми

связями. В этом случае присоединение галогена к сопряженным этиленовым связям идет количественно по схеме



Для определения общей ненасыщенности пользуются двумя вариантами метода Вобурна.

Вариант 1. В сухую колбу емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой отвешивают 0,06—0,16 г (в зависимости от предполагаемой величины йодного числа) масла или жирных кислот и растворяют в 10 мл хлороформа. Затем добавляют точно 25 мл 0,32 н. раствора бромистого йода (с помощью автоматической пипетки или бюретки), перемешивают раствор и ставят колбу с содержимым в темное место при температуре 20°. По истечении одного часа в колбу добавляют 20 мл 15%-ного раствора йодистого калия, смывая бромистый йод, осевший на стенках и горлышке колбы. Раствор перемешивают и титруют 0,17 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора 1%-ный раствор крахмала. В таких же условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Йодное число (й. ч.) вычисляют по следующей формуле:

$$\text{й. ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,02157 \cdot K \cdot 100}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,17 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_2 — количество миллилитров 0,17 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,17 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

P — навеска вещества в г.

Вариант 2. В колбу емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой отвешивают навеску жира 0,06—0,75 г (в зависимости от предполагаемого йодного числа), добавляют 10 мл хлороформа и после растворения жира колбу с содержимым помещают в стакан со льдом. Вращая колбу, приливают точно 25 мл 0,40 н. раствора бромистого йода и замечают время. Чтобы предотвратить улетучивание реактива, пробку смачивают йодистым калием.

Колбу продолжают вращать в ледяной бане еще 2—3 мин, затем помещают ее в темное место при температуре 0° (в сосуде, наполненном льдом). Через 3 ч колбу вынимают, прибавляют в нее 20 мл 15%-ного раствора йодистого калия и титруют 0,2 н. раствором тиосульфата натрия.

Второй вариант метода Вобурна применяют для тунгового и ойтисикового масел.

Приготовление реактивов

Раствор Вобурна представляет собой 0,32 н. ($\pm 0,01$ н.) раствор бромистого йода в ледяной уксусной кислоте. Для его

приготовления растворяют 24,5 г дважды возогнанного йода в 925 мл химически чистой ледяной уксусной кислоты (99,5%-ной). Из полученного раствора отбирают пипеткой 25 мл и титруют 0,17 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Количество миллилитров ледяной уксусной кислоты (х), необходимое для доведения титра раствора до 0,32 н., вычисляют по формуле

$$x = 1733 \cdot V \cdot P - 900,$$

где V — количество миллилитров 0,17 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование;

P — количество граммов йода, эквивалентное 1 мл раствора тиосульфата натрия.

Затем по следующей формуле рассчитывают количество брома (в г):

$$y = 22,7 \cdot V \cdot P.$$

(Значения букв те же, что и в предыдущей формуле).

Бром удобнее приливать пипеткой, переведя граммы в миллилитры (уд. вес брома — 3,14).

Далее в цилиндр приливают примерно 25 мл ледяной уксусной кислоты и рассчитанное количество брома. Сюда же добавляют уксусную кислоту до объема, равного х мл. Полученный раствор переносят в литровый цилиндр и доводят до 900 мл приготовленным раствором йода.

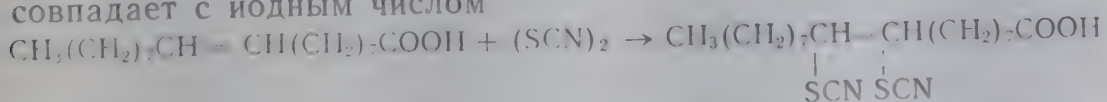
Раствор Вобурна при хранении в темном месте не меняет в течение нескольких месяцев своей концентрации.

Раствор тиосульфата натрия. Для приготовления 0,17 н. (или 0,2 н.) раствора тиосульфата натрия растворяют 42,2 г (или 52,0 г) химически чистого $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в свежeproкипяченной и отфильтрованной дистиллированной воде. Титр полученного раствора устанавливают по йоду обычным путем.

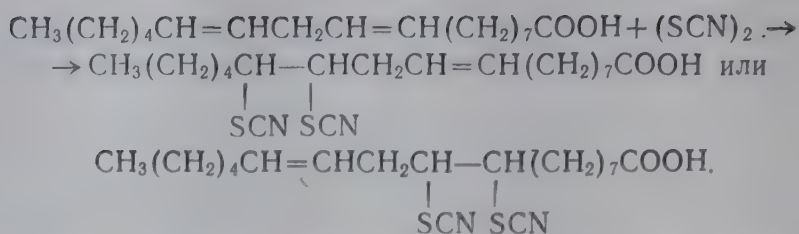
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАНОВОГО ЧИСЛА [2, 6, 17]

Родановое число показывает, какое количество родана, выраженное в эквивалентном количестве йода, вступает во взаимодействие со 100 г жира или жирных кислот.

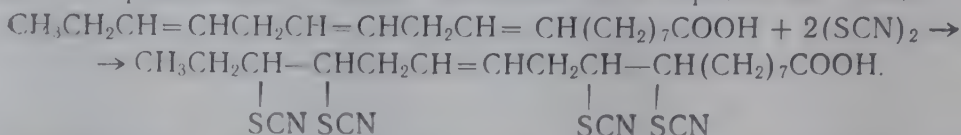
Присоединение родана $(\text{SCN})_2$ по месту двойных связей радикалов жирных кислот, в отличие от галогенов, происходит селективно. У олеиновой кислоты, имеющей одну двойную связь, родан присоединяется полностью, и ее родановое число почти совпадает с йодным числом



Линолевая кислота присоединяет родан к одной двойной связи, следовательно, ее родановое число равно приблизительно половине йодного числа



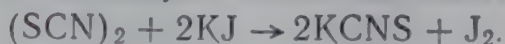
Линоленовая кислота присоединяет родан к двум двойным связям. Ее родановое число колеблется в пределах 163,0—167,1.



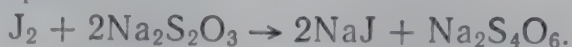
К кислотам, имеющим тройные связи (стеароловая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), родан не присоединяется.

Такое различие между йодными и родановыми числами дает возможность определить с известной долей приближения состав смеси жирных кислот, содержащей насыщенные, олеиновую, линолевую и линоленовую кислоты.

При определении роданового числа на избыток родана, не вошедшего в реакцию, действуют йодистым калием:



Выделившееся эквивалентное количество йода оттитровывают тиосульфатом натрия:



Определение роданового числа производят по нижеследующей методике. В совершенно сухую склянку (или колбу) емкостью 250 мл с притертой пробкой берут на аналитических весах навеску жира. Навеска и количество роданового раствора зависят от предполагаемого роданового числа исследуемого жира (табл. 211).

Таблица 211

Родановое число	Навеска жира в г	Количество роданового раствора в мл
0—30	0,40—0,50	25
30—50	0,25—0,30	25
50—70	0,15—0,20	25
70—100	0,09—0,12	25
100—150	0,20—0,25	50
Выше 150	0,12—0,15	50

Жир растворяют в 10 мл четыреххлористого углерода (для масел, легко растворяющихся в родановом растворе, это можно не делать) и к полученному раствору быстро приливают указанное в таблице количество роданового раствора. Родановый раствор отмеривают абсолютно сухой бюреткой, закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой (для предохранения от попадания влаги из воздуха).

Колбу закрывают пробкой, реакционную смесь тщательно перемешивают вращением колбы и оставляют на 24 ч в темноте. Затем прибавляют 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия, вливают 50 мл дистиллированной воды, сильно встряхивают и оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски реакционной смеси, после чего добавляют 1—2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора.

Параллельно ставят четыре контрольные пробы без навески жира: две из них оттитровывают сразу же после внесения роданового раствора, а две — после стояния его в течение 24 ч. Разница в количестве раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольных проб до и после стояния, не должна превышать 0,2 мл. В противном случае скорость разложения раствора слишком велика, он не годен для употребления, и следует приготовить новый раствор.

Родановое число (р. ч.) вычисляют по следующей формуле:

$$\text{р. ч.} = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 1,269}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

1,269 — количество миллиграммов йода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, помноженное на 100;

P — навеска вещества в г.

Приготовление реактивов

Для приготовления роданового раствора необходимы абсолютно сухие и чистые роданистый свинец, бром, четыреххлористый углерод, ледяная уксусная кислота и уксусный ангидрид.

Применяемая посуда не должна содержать следов щелочи, поэтому ее рекомендуется прокипятить с соляной кислотой, тщательно промыть дистиллированной водой и высушить при 100—105° в течение 2—3 ч.

Роданистый свинец можно получить двумя способами:

1) Приготавливают одномолярный раствор азотнокислого свинца (331,3 г/л) и десятимолярный (760 г/л) раствор роданистого аммония. Растворы обоих реагентов отфильтровывают и охлаждают до 5°. Затем 136 мл раствора роданистого аммония наливают в стакан или колбу, погружают в водяную баню с температурой 5° и прибавляют к нему при умеренном перемешивании 500 мл раствора азотнокислого свинца порциями по 50 мл. После этого смесь перемешивают в течение 30 мин, осадку полученного

роданистого свинца дают осесть и отмывают его от нитратов сначала декантацией, затем на воронке Бюхнера дистиллированной водой, имеющей температуру 5°. После фильтрации и просушки путем просасывания на бюхнеровской воронке осадок отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат в течение 14 дней над фосфорным ангидридом в эксикаторе из темного стекла под вакуумом. (Можно обычный эксикатор обернуть черной бумагой или покрыть черным лаком).

2) При отсутствии азотнокислого свинца роданистый свинец можно получить из его уксусной соли. Для этого 190 г перекристаллизованного уксуснокислого свинца растворяют в 1 л 30%-ной уксусной кислоты и фильтруют. К полученному раствору прибавляют при непрерывном перемешивании раствор 76 г роданистого аммония в 300 мл воды и через 5 мин отфильтровывают на воронке Бюхнера выпавший осадок. Осадок промывают 30%-ной уксусной кислотой, отжимают между листами фильтровальной бумаги, растирают в мелкий порошок и сушат в течение 14 дней над фосфорным ангидридом в эксикаторе из темного стекла под вакуумом.

Роданистый свинец должен иметь белый или слегка желтовато-зеленый цвет. При более интенсивной окраске его использовать нельзя.

Бром употребляют без дальнейшей обработки, сохраняя в склянке с притертой пробкой, если он не содержит механических примесей.

Ледяная уксусная кислота (99—100%-ная). Товарную ледяную уксусную кислоту кипятят с 1% хромового ангидрида в колбе с воздушным холодильником в течение 2 ч и перегоняют, отбирая фракцию, кипящую при 118—120°.

При отсутствии ледяной уксусной кислоты смешивают концентрированную уксусную кислоту с 10% уксусного ангидрида и оставляют стоять в течение ночи. На следующий день смесь кипятят 2—3 ч с воздушным холодильником. После охлаждения кислоту перегоняют и собирают фракцию, отгоняющуюся при температуре 118—120°. Во избежание выбросов из колбы во время кипячения и перегонки в нее помещают стеклянные капилляры.

Чистоту полученного реактива проверяют перманганатной пробой: 2 мл кислоты разбавляют 10 мл дистиллированной воды и прибавляют 0,1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия. Розовая окраска получаемой при этом смеси не должна исчезать в течение двух часов.

Уксусный ангидрид перегоняют два—три раза до получения бесцветного остатка в перегонной колбе и отбирают фракцию с температурой кипения 138—139°. Чистоту реактива проверяют перманганатной пробой (см. приготовление уксусной кислоты).

Четыреххлористый углерод встряхивают в делительной воронке два — три раза с 5% концентрированной серной кислоты для

очистки от ароматических углеводородов и один раз с 30%-ной водной KOH. Затем промывают его дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушат над твердым KOH и, добавив 10% фосфорного ангидрида, перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения 76—77°.

Родановый раствор готовят, смешивая по объему шесть частей очищенной ледяной уксусной кислоты с одной частью свежеперегнанного уксусного ангидрида и с тремя частями очищенного четыреххлористого углерода. Смесь оставляют на 14 дней в темном месте.

По истечении указанного срока наливают 200 мл этой смеси в высушенную колбу с притертой пробкой. В колбу добавляют 6 г приготовленного роданистого свинца и 0,6 мл брома и энергично встряхивают содержимое колбы до полного обесцвечивания раствора. Выпавший осадок отфильтровывают через двойной беззольный фильтр.

Фильтр, воронка и приемная колба должны быть предварительно высушены при температуре 105°. Если после фильтрации раствор будет мутным, то воронку с осадком помещают на другую колбу (также предварительно высушенную) и раствор фильтруют второй раз. Полученный раствор должен быть бесцветным и совершенно прозрачным. Его переносят в сухую склянку с притертой пробкой и хранят при температуре не выше 21°.

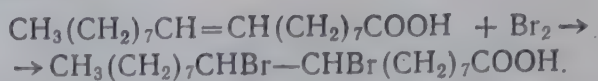
Устойчивость роданового раствора сильно влияет на результат определения, поэтому титр раствора проверяют сразу после его приготовления и через 24 ч после стояния. Разница при начальном и конечном титровании не должна превышать 0,2 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

Для определения титра отбирают высушенной пипеткой 25 мл роданового раствора в сухую колбу для йодных чисел, добавляют 25 мл 10%-ного раствора KI (KI надо добавлять как можно быстрее, во избежание гидролиза свободного родана с образованием роданистоводородной кислоты), закрывают колбу притертой пробкой и хорошо перемешивают ее содержимое. Затем прибавляют 50 мл дистиллированной воды и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

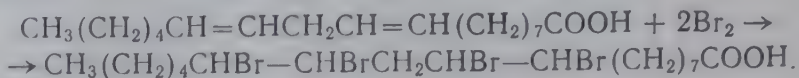
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕКСАБРОМНОГО, ПОЛИБРОМНОГО И ТЕТРАБРОМНОГО ЧИСЕЛ [2, 11, 18, 19]

Продукты присоединения брома к ненасыщенным жирным кислотам с различным числом этиленовых связей отличаются друг от друга по содержанию брома, растворимости в органических растворителях и температуре плавления. С возрастанием содержания брома растворимость таких продуктов снижается, а температура плавления повышается.

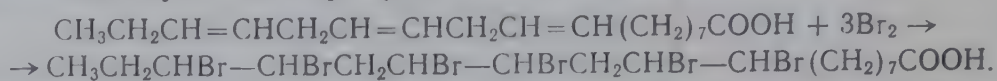
Олеиновая кислота при бромировании дает жидкую дибромстеариновую кислоту



Линолевая кислота при бромировании дает тетрабромстеариновую кислоту с температурой плавления 114—115°



Линоленовая кислота при бромировании дает гексабромстеариновую кислоту с температурой плавления 180—181°



Тетра- и пентаненасыщенные кислоты, содержащиеся в ворванях, при бромировании образуют окта- и декабромиды с температурой плавления около 200°.

На различии в растворимости бромидов в органических растворителях основаны методы обнаружения и определения ненасыщенных жирных кислот в маслах. Так, линоленовая кислота может быть определена в жирах по количеству образующегося гексабромида, которое может быть охарактеризовано гексабромным числом.

Определение гексабромного числа и содержания линоленовой кислоты по гексабромному числу

Гексабромное число выражается количеством гексабромстеариновой кислоты, получаемой при определенных условиях из 100 г жирных кислот.

Определение гексабромного числа складывается из двух основных операций: выделения кислот из анализируемого жира и бромирования кислот с последующим количественным выделением гексабромида.

Для омыления берут на технических весах около 10 г жира. Жир омыляют 120 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН в течение 1 ч, затем спирт отгоняют и мыло растворяют в 150 мл воды при нагревании. Полученный раствор переносят в делительную воронку, куда прибавляют 20 мл 0,5 н. H_2SO_4 для разложения мыла. После охлаждения смеси до комнатной температуры выделившиеся жирные кислоты дважды извлекают диэтиловым эфиром, каждый раз порцией по 100 мл. Соединенные эфирные вытяжки промывают водой до нейтральной реакции и просушивают безводным Na_2SO_4 . Эфирный раствор отфильтровывают и промывают сульфат натрия двумя порциями свежего эфира. Эфир отгоняют и жирные кислоты высушивают под вакуумом до полного удаления запаха эфира. Наличие в кислотах линоленовой кислоты обуславливает легкую окисляемость их кис-

лородом воздуха. Поэтому всю операцию выделения кислот (омыление, разложение мыла и т. д.) необходимо производить возможно быстрее и лучше в атмосфере азота.

Бромирование ведут в конической колбе, в которую помещают 2—3 г жирных кислот, взвешенных с точностью до 0,001 г, и растворяют их в 10-кратном (по объему) количестве диэтилового эфира, перегнанного и затем насыщенного при температуре -10° гексабромстеариновой кислотой. Колба должна быть предварительно взвешена на аналитических весах.

Полученный эфирный раствор охлаждают до -10° и затем осторожно по стенкам колбы спускают бром так, чтобы капля брома растекалась тонким слоем по стеклу и на поверхности эфирного раствора образовывала тонкую пленку. Этим достигается более равномерное распределение брома в растворе и предотвращается возможность замещения водорода на бром. С этой же целью нужно после введения каждой капли брома тщательно перемешивать реакционную смесь и следить за тем, чтобы температура внутри колбы не поднималась выше -5° .

Вначале реакция идет почти мгновенно, затем все медленнее и, наконец, когда появляется исчезающая желтая окраска свободного брома, прибавление брома прекращают и реакционную смесь оставляют при -10° на 2 ч, в течение которых слабая окраска должна устойчиво сохраняться. После этого с выпавшего осадка декантируют жидкость, а осадок переводят во взвешенный и высушенный тигель с пористой пластинкой № 3 или 4, вставленный в бунзеновскую колбу.

Осадок на фильтре промывают диэтиловым эфиром, охлажденным до -10° и насыщенным гексабромстеариновой кислотой. Каждую порцию эфира предварительно наливают в колбу, в которой проводилось бромирование, для промывания приставшего к ее стенкам осадка. Добиваться перевода всего осадка на фильтр не следует; остаток в колбе учитывается повторным взвешиванием колбы после ее высушивания. Надо следить за тем, чтобы при промывании на фильтре осадок всегда был смочен эфиром, иначе трудно получить чисто-белый осадок. Промытый осадок тщательно отсасывают и сушат в течение часа при 100° .

Одновременно сушат и колбу для бромирования с прилипшими к стенкам остатками гексабромидов. Гексабромид в колбе и на фильтре после взвешивания суммируют и относят к первоначальной навеске жирных кислот. Полученный гексабромид должен быть белого цвета с температурой плавления $176-178^{\circ}$ и полностью растворяться в 50-кратном количестве бензола.

Вместо тигля с пористой пластинкой можно применять центрифугу с пробиркой емкостью не менее 25 мл. В этом случае, когда осадок в пробирке плотно оседает, маточный раствор декантируют, добавляют в пробирку свежего, насыщенного гексабромидом и охлажденного до -10° эфира, тщательно перемешивают содержимое тоненькой стеклянной палочкой или проволокой и снова

центрифугируют. Декантацию и промывку эфиром повторяют три — четыре раза.

Палочку или проволочку, которыми ведут перемешивание, взвешивают вместе с пробиркой до опыта и после опыта.

Гексабромное число (гбр. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{гбр. ч.} = \frac{P_1 \cdot 100}{P}, \quad (7)$$

где P_1 — вес гексабромидов в г;

P — навеска жирных кислот в г.

Содержание линоленовой кислоты в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{\text{гбр. ч.} \cdot 100}{92},$$

где 92 — гексабромное число чистой линоленовой кислоты, установленное экспериментально.

Для получения гексабромстеариновой кислоты, необходимой для насыщения диэтилового эфира, выделяют жирные кислоты из льняного масла, растворяют их в 10-кратном (по объему) количестве диэтилового эфира, затем при температуре -10° по каплям приливают бром до приобретения раствором устойчивой бурой окраски. Смесь оставляют при -10° на 2 ч. Полученный осадок отфильтровывают через фильтр с пористой пластинкой, многократно промывают его эфиром и сушат при 100° до постоянного веса. Затем определяют температуру плавления гексабромида, которая должна быть равна $176-178^\circ$. Полученная гексабромстеариновая кислота служит для насыщения диэтилового эфира.

При насыщении эфира следует учитывать растворимость в нем гексабромстеариновой кислоты при различных температурах (табл. 212).

Таблица 212

Температура, в $^\circ\text{C}$	Растворимость гекса- бромида в г на 100 мл диэтилового эфира
+ 5	0,054
0	0,037
-10	0,025

Определение тетрабромного и полибромного чисел

При бромировании линолевой кислоты и ее изомеров получают тетрабромстеариновые кислоты, различающиеся между собой растворимостью, а также, возможно, и положением атомов

брома в молекуле. Один из изомеров линолевой кислоты — α -линолевая кислота — дает труднорастворимый в петролейном эфире тетрабромид, имеющий температуру плавления 114° .

Тетрабромное число выражается количеством тетрабромстеариновой кислоты, нерастворимой в петролейном эфире и получающейся при бромировании смеси жирных кислот, выделенных из исследуемого жира. Тетрабромное число выражают в процентах к количеству жирных кислот, взятых на бромирование.

Если тетрабромное число определяют в масле, которое не содержит линоленовой и других более высоконепредельных кислот (подсолнечное, хлопковое и др.), то анализ проводят так же, как при определении гексабромного числа, однако вместо диэтилового эфира в качестве растворителя применяют петролейный эфир (температура кипения $40-60^{\circ}$).

Если масло содержит линоленовую и более высоконепредельные кислоты, тетрабромное число определяют одновременно с определением гексабромного и полибромного чисел.

Полибромное число выражается количеством полибромидов, нерастворимых в диэтиловом эфире, которые получаются при бромировании смеси жирных кислот, выделенных из исследуемого жира. Полибромное число выражают в процентах к количеству жирных кислот, подвергающихся бромированию.

Полибромное число учитывает содержание в исследуемом жире высоконепредельных кислот, имеющих в молекуле более трех двойных связей. В значительных количествах такие кислоты содержатся преимущественно в жирах морских животных и рыб. Поэтому полибромное число определяют при анализах только этих жиров.

Совместное определение полибромного, гексабромного и тетрабромного чисел выполняют следующим образом. Навеску исследуемой смеси жирных кислот растворяют в 10-кратном количестве сухого диэтилового эфира и полученный раствор охлаждают до -10° . Бром вводят по каплям при постоянном тщательном перемешивании, как указано выше (стр. 921), до не исчезающей желтой окраски реакционной смеси.

Необходимо следить, чтобы температура смеси не поднималась выше -5° . После того как весь бром будет введен, реакционную смесь оставляют в покое на 15—20 мин и затем избыток брома удаляют, прибавляя в реакционную смесь амилен по каплям при интенсивном перемешивании. Для более полного выделения гексабромидов смесь оставляют в покое при температуре не выше -5° в течение 1—2 ч, затем выделившийся осадок отфильтровывают, промывают охлажденным до -5° эфиром и обрабатывают кипящим бензолом в течение 30 мин в колбе с обратным холодильником.

Для экстракции применяют 50-кратное количество бензола, благодаря чему гексабромиды переходят в раствор, а полибромиды остаются в осадке. После кипячения содержимое колбы

охлаждают и раствор гексабромидов декантируют через взвешенный фильтр с пористой пластинкой во взвешенную колбу. Осадок, попавший на фильтр, смывают бензином обратно в колбу к основной массе осадка и экстракцию 50-кратным количеством бензола повторяют. Бензольные вытяжки объединяют, бензол отгоняют и остаток гексабромидов высушивают до постоянного веса при температуре 95—100°. Гексабромное число рассчитывают по формуле (7).

Нерастворимый в бензоле осадок представляет собой смесь полибромидов. После испарения следов бензола фильтр с осадком высушивают до постоянного веса и вычисляют полибромное число (пбр. ч.) по формуле

$$\text{пбр. ч.} = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес полибромидов в г;

P — навеска жирных кислот в г.

Эфирный раствор, полученный после фильтрации и промывки общего осадка гекса- и полибромидов (перед обработкой их бензолом), содержит тетрабромиды и растворимые бромиды β -кислот с тремя и большим числом двойных связей.

Для выделения тетрабромидов эфир отгоняют, к остатку прибавляют петролейный эфир и кипятят 10—15 мин с обратным холодильником. Полученному раствору дают остыть и осадок тетрабромидов отфильтровывают. Экстракцию повторяют 2—3 раза. Осадки тетрабромидов объединяют, петролейный эфир отгоняют и остаток высушивают при 100° до постоянного веса.

Тетрабромное число (тбр. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{тбр. ч.} = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес тетрабромидов в г;

P — навеска исходных жирных кислот в г.

Экспериментально показано, что при бромировании в петролейном эфире 100%-ной линолевой кислоты получается 90,6% тетрабромида, образующего осадок. Поэтому для приблизительного вычисления содержания линолевой кислоты в процентах (x) по тетрабромному числу (тбр. ч.) пользуются формулой

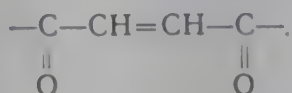
$$x = \frac{\text{тбр. ч.} \cdot 100}{90,6}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЕНОВОГО ЧИСЛА [20—24]

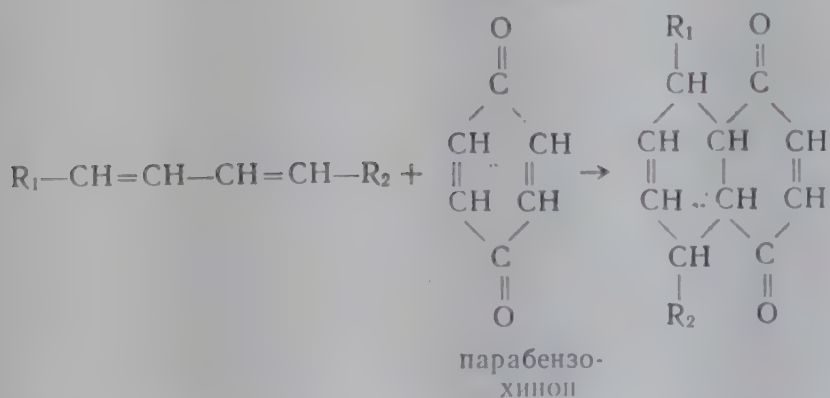
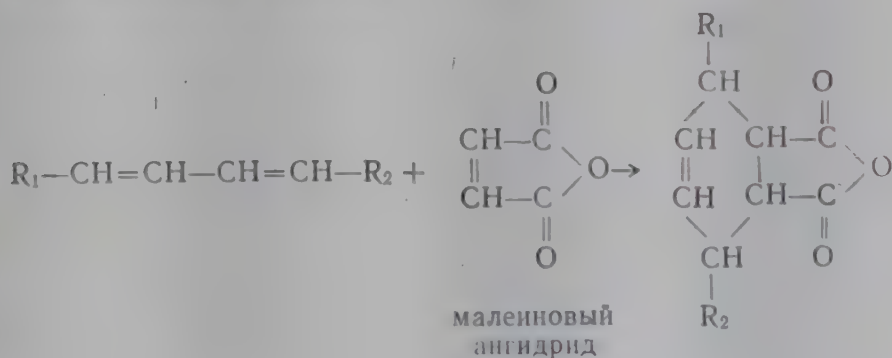
Диеновое число служит для определения в жирах и маслах жирных кислот с сопряженными этиленовыми связями. К таким маслам относятся: тунговое (содержит элеостеариновую кислоту

с тремя сопряженными связями), ойтисиковое (содержит ликановую кислоту с кетогруппой и тремя сопряженными связями) и дегидратированное касторовое масло. Кроме того, небольшие количества конъюгированных жирных кислот образуются в жирах в результате окисления, полимеризации и при щелочной изомеризации масел, когда несопряженные кислоты переходят в сопряженные (на этой реакции основан спектрофотометрический метод определения ненасыщенных жирных кислот).

В основу химических методов определения кислот с сопряженными двойными связями положен так называемый «диеновый синтез», состоящий во взаимодействии упомянутых кислот с «диенофильными» соединениями, содержащими группировку



К ним относятся малеиновый ангидрид, парабензохинон, акролеин и др. Присоединение «диенофилов», или «филодиенов», происходит к обоим концам системы сопряженных связей с образованием шестичленного кольца



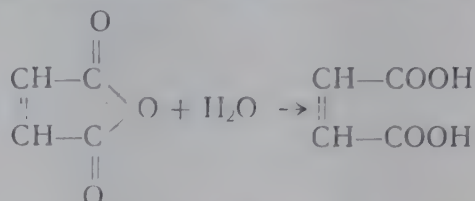
Под диеновым числом понимают количество диенофильного реагента, пересчитанное на эквивалентное количество йода, которое может присоединиться в определенных условиях к сопряженным этиленовым связям в 100 г жира.

Существует несколько способов определения диенового числа.

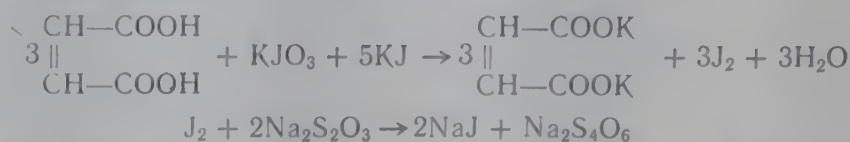
Определение диенового числа с применением малеинового ангидрида и нагревания реакционной смеси в ампулах [6, 22]

В основе метода лежит реакция, протекающая между жирными кислотами с сопряженными этиленовыми связями и малеиновым ангидридом (см. выше).

Избыток малеинового ангидрида подвергают гидролизу, чтобы превратить его в малеиновую кислоту по реакции:



На малеиновую кислоту действуют йодноватокислым калием в присутствии йодистого калия и выделившийся свободный йод, эквивалентный малеиновой кислоте, оттитровывают тиосульфатом натрия по реакции:



Так как присоединение малеинового ангидрида идет медленно, реакцию проводят при нагревании раствора исследуемого вещества и малеинового ангидрида в течение нескольких часов.

Макрометод

Для определения диенового числа в маленькую пробирку (длина 12 мм, диаметр 6,5 мм) отвешивают 0,1—0,15 г жира с точностью $\pm 0,0002$ г. Для веществ с низким диеновым числом навеску увеличивают до 0,25—0,30 г. Пробирку с навеской жира вносят в ампулу из термостойкого стекла емкостью 20 мл. Длина горлышка ампулы составляет около 10 см, внутренний диаметр 8 мм.

Приливают пипеткой 10 мл раствора малеинового ангидрида (9,8 г малеинового ангидрида, дважды перегнанного под вакуумом, растворяют в 1 л химически чистого и безводного бензола) и 1 мл 1%-ного раствора йода в бензоле. (Кроме бензола можно также применять химически чистые и безводные толуол или ксилол).

Ампулу осторожно запаивают и помещают в термостат на 20 ч при температуре 100°. При анализе таких жиров, которые содержат только естественные жирные кислоты с сопряженными связями (например, элестеариновую кислоту), йодный раствор можно не добавлять. По истечении времени ампулу охлаждают, вскрывают и содержимое переводят в колбу (емкостью 250 мл)

с пришлифованной пробкой. Тщательно промывают ампулу 20 мл бензола и 20—30 мл дистиллированной воды. В колбу добавляют 15 мл 4%-ного раствора йодноватокислого калия (KJO_3), 15 мл 24%-ного раствора йодистого калия и из бюретки 25 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Смесь перемешивают и оставляют стоять 2 ч. Затем добавляют к смеси 25 мл (из бюретки) 0,1 н. раствора йода, смесь опять перемешивают и избыток йода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, применяя 1%-ный раствор крахмала в конце титрования в качестве индикатора. Точно в таких же условиях ставят контрольную пробу без навески жира.

Диеновое число (д. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{д. ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 1,269 K}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_2 — количество миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

P — навеска жира в г.

Описанный метод не всегда дает воспроизводимые результаты.

Полумикрометод

В маленькую пробирку отвешивают на микроаналитических весах 0,01—0,02 г жира с точностью $\pm 0,0001$ г. Пробирку с навеской помещают в ампулу емкостью 10 мл, добавляют 5 мл раствора малеинового ангидрида в толуоле и 0,5 мл 1%-ного раствора йода в том же растворителе. Ампулу запаивают и прогревают 2 ч при температуре $130 \pm 2^\circ$.

При исследовании жиров, содержащих натуральные жирные кислоты с сопряженными этиленовыми связями, раствор йода можно не прибавлять. В аналогичных условиях ставят контрольную пробу. В остальном ход определения такой же, как и при макрометодом.

Полумикрометод дает удовлетворительные результаты при высоком содержании в маслах жирных кислот с сопряженными этиленовыми связями. Для масел с небольшим содержанием жирных кислот с сопряженными этиленовыми связями он не применим.

Определение диенового числа с применением малеинового ангидрида и нагревания реакционной смеси в колбе с обратным холодильником

Навеску исследуемого вещества около 3 г, взятую на аналитических весах, помещают в сухую колбу, в которую добавляют из пипетки 25 мл толуолового раствора малеинового ангидрида

(6 г тонко растертого малеинового ангидрида, дважды перегнанного под вакуумом, с температурой плавления 52—54°, растворяют в 94 г сухого химически чистого толуола). В колбу добавляют несколько кусочков пемзы для обеспечения равномерного кипения и ставят на горячую плитку. Смесь нагревают до кипения и медленно кипятят с обратным водяным холодильником в течение 3 ч. В тех же условиях ставят контрольный опыт без навески вещества.

После кипячения в колбу добавляют через холодильник 5 мл воды и кипятят еще 15 мин. Смесь охлаждают, в колбу через холодильник приливают 5 мл диэтилового эфира и 10 мл воды, затем дополнительно промывают холодильник еще 10 мл воды, давая промывным водам стечь в колбу. Содержимое колбы количественно переносят в делительную воронку, колбу промывают три раза (по 15 мл) эфиром, затем трижды (по 15 мл) водой, сливая промывные жидкости в делительную воронку. Воронку закрывают и энергично встряхивают в течение 1 мин. Если образуется эмульсия, то добавляют несколько капель спирта и осторожно перемешивают. После разделения слоев нижний водный слой сливают в коническую колбу емкостью 500 мл. Повторяют еще четыре — пять раз экстракцию водой (по 25 мл) и последний раз экстрагируют 10 мл воды. Последнюю порцию используют для определения кислотности водной среды по метилоранжу (1%-ный водный раствор). В случае необходимости экстракцию водой повторяют до получения нейтральной реакции последней порции воды по метилоранжу. Объединенные водные экстракты титруют 0,1 н. раствором КОН, применяя фенолфталейн в качестве индикатора (1%-ный раствор в 95%-ном спирте).

Диеновое число вычисляют по формуле

$$\text{д. ч.} = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 1,269}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на титрование контрольного опыта;

V_2 — количество миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора щелочи;

P — навеска жира в г.

Данный метод прост, удобен в исполнении и достаточно точен. Относительная ошибка результата составляет около 3%; расхождение между двумя определениями не должно превышать 4%.

По диеновому числу можно определить процентное содержание жирных кислот с сопряженными этиленовыми связями.

При анализе жиров, в состав которых из кислот с сопряженными связями входит только элеостеариновая кислота, содержание ее в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = 1,095 \text{ д. ч.}$$

Содержание ликановой кислоты в процентах (х) в маслах, в состав которых не входят другие кислоты с сопряженными этиленовыми связями, вычисляют по формуле

$$x = 1,151 \text{ д. ч.}$$

Содержание жирных кислот с сопряженными этиленовыми связями в процентах (х) в маслах, содержащих наряду с другими кислотами несколько кислот с сопряженными этиленовыми связями, можно приблизительно вычислить по формуле

$$x = 1,092 \text{ д. ч.}$$

Определение жирных кислот с сопряженными этиленовыми связями может быть также выполнено спектральным методом (стр. 484). Для натуральных масел (тунговое масло и масло катальпы) оба метода дают совпадающие результаты. Однако для анализа окисленных масел или препарированных (олифы) спектральный метод показывает значительно меньшее содержание кислот с сопряженными этиленовыми связями по сравнению с содержанием их, найденным по диеновым числам. Это, вероятно, обуславливается взаимодействием филодиенового компонента не только с кислотами, имеющими систему сопряженных этиленовых связей, но и с другими веществами окисленных масел, например с альдегидами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛЬНОГО И ГИДРОКСИЛЬНОГО ЧИСЕЛ

[2, 6, 25—29]

Ацетильное число показывает, какое количество миллиграммов КОН необходимо для нейтрализации уксусной кислоты, образующейся при омылении 1 г ацетилированного продукта.

Гидроксильное число показывает, какое количество миллиграммов КОН необходимо для нейтрализации уксусной кислоты, содержащейся в ацетилированном продукте, полученном из 1 г исследуемого вещества.

Между ацетильным (а. ч.) и гидроксильным (г. ч.) числами существует количественная зависимость. Зная ацетильное число, можно вычислить гидроксильное и наоборот. Для вычисления ацетильного числа по гидроксильному пользуются следующей формулой:

$$\text{а. ч.} = \frac{\text{г. ч.}}{1 + 0,00075 \cdot \text{г. ч.}}$$

Для вычисления гидроксильного числа по ацетильному применяют формулу

$$\text{г. ч.} = \frac{\text{а. ч.}}{1 - 0,00075 \cdot \text{а. ч.}}$$

В этих формулах коэффициент 0,00075 означает отношение, веса остатка уксусной кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, присоединяющегося к мо-

лекуле ацетилованного продукта, к весу КОН, выраженному в миллиграммах:

$$\frac{C_2H_2O}{KOH} = \frac{42,02}{56\,110} = 0,00075.$$

Из приведенных формул следует, что гидроксильное число всегда больше ацетильного.

При анализе смеси гидроксилсодержащих соединений с веществами, не содержащими гидроксильных групп, более надежно определять гидроксильное число, чем ацетильное, так как в этом случае только гидроксильное число прямо пропорционально содержанию в смеси гидроксилсодержащих соединений.

Среди известных жиров одно касторовое масло, вследствие большого содержания рицинолевой кислоты, имеет значительное, довольно устойчивое гидроксильное число (около 160). Прочие масла имеют гидроксильные числа ниже 10. При окислении и энзиматическом гидролизе жиров гидроксильные числа повышаются за счет высвобождения гидроксидов в образующихся при гидролизе ди- и моноглицеридах, либо за счет гидроксидов оксикислот, образующихся при окислении. Если в материале содержатся гидроксилсодержащие соединения известной структуры, то по гидроксильному числу можно определить содержание этих соединений в исследуемом продукте.

По гидроксильному числу индивидуальных соединений можно вычислить количество свободных гидроксильных групп (n) в этих соединениях по формуле

$$n = \frac{56\,110}{M \cdot \text{г. ч.}},$$

где M — молекулярный вес вещества;

г. ч. — гидроксильное число.

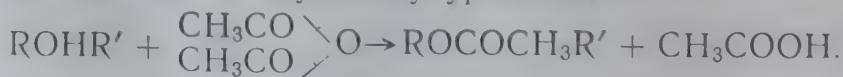
В соединении с другими методами гидроксильное число служит также для определения состава сложных смесей (моноглицериды, диглицериды, свободный глицерин, жирные оксикислоты).

В табл. 213 приведены гидроксильные и ацетильные числа различных соединений, содержащих гидроксильные группы [2].

Определение ацетильного числа [2, 25]

Определение ацетильного числа основано на способности веществ, содержащих свободные гидроксильные группы, превращаться при нагревании с уксусным ангидридом в сложные эфиры уксусной кислоты.

Реакция идет по следующему уравнению:



Для определения ацетильного числа отвечают $10 \pm 0,01$ г исследуемого продукта в круглодонную колбу емкостью 200 мл

Наименование соединения	Эмпирическая формула	Молекулярный вес вещества	Молекулярный вес ацетата данного вещества	Гидроксильное число вещества	Ацетильное число вещества
Спирты					
Глицерин	$C_3H_6O_3$	92,06	218,1	1832,6	771,8
Цетиловый	$C_{16}H_{34}O$	242,3	284,3	231,6	197,4
Октадециловый	$C_{18}H_{38}O$	270,3	312,3	207,6	179,7
Эйкозановый	$C_{20}H_{42}O$	298,3	340,4	188,1	164,8
Докозановый	$C_{22}H_{46}O$	326,4	368,4	171,9	152,3
Тетракозановый	$C_{24}H_{50}O$	354,4	396,4	158,3	141,6
Цериловый	$C_{26}H_{54}O$	382,4	424,4	146,7	132,2
Октиловый	$C_{28}H_{58}O$	410,4	452,5	136,7	124,0
Мирициловый	$C_{30}H_{62}O$	438,5	480,5	128,0	116,8
Холестерин	$C_{27}H_{46}O$	386,4	428,4	145,2	131,0
Фитостерин					
Эргостерин	$C_{28}H_{44}O$	396,4	438,4	141,6	128,0
Окскислоты					
Рицинолевая	$C_{18}H_{34}O_3$	298,3	340,3	188,1	164,9
Оксистеариновая	$C_{18}H_{36}O_3$	300,3	342,3	186,8	163,9
Диоксистеариновая	$C_{18}H_{36}O_4$	316,3	400,3	354,8	280,3
Триоксистеариновая	$C_{18}H_{36}O_5$	332,3	458,3	506,6	367,3
Тетраоксистеариновая	$C_{18}H_{36}O_6$	348,3	516,4	644,4	434,6
Гексаоксистеариновая	$C_{18}H_{36}O_8$	380,3	632,4	885,2	532,4
Моноглицериды					
Монолаурин	$C_{15}H_{30}O_4$	274,24	358,27	409,44	313,22
Мономиристин	$C_{17}H_{34}O_4$	302,28	386,30	371,42	290,49
Монопальмитин	$C_{19}H_{38}O_4$	330,31	414,33	339,88	270,84
Моностеарин	$C_{17}H_{36}O_4$	358,34	442,37	313,29	253,67
Моноарахин	$C_{23}H_{46}O_4$	386,37	470,40	290,55	238,56
Монобегенин	$C_{25}H_{50}O_4$	414,40	498,43	271,22	225,14
Моноолеин	$C_{21}H_{40}O_4$	356,32	440,35	315,06	254,84
Моноэруцин	$C_{25}H_{48}O_4$	412,38	496,41	272,20	226,06
Монолинолеин	$C_{21}H_{42}O_4$	354,30	438,33	316,85	256,01
Монолиноленин	$C_{21}H_{40}O_4$	352,28	436,31	326,08	257,19
Монорицинолеин	$C_{21}H_{40}O_5$	372,32	498,37	446,33	337,74
Диглицериды					
Дилаурин	$C_{27}H_{52}O_5$	456,41	498,42	124,14	113,57
Димиристин	$C_{29}H_{56}O_5$	512,48	554,50	109,48	101,18
Дистеарин	$C_{39}H_{76}O_5$	624,60	666,62	89,83	84,16
Диарахин	$C_{43}H_{84}O_5$	680,66	722,68	82,24	77,64
Дибегенин	$C_{47}H_{92}O_5$	736,74	778,76	76,16	72,05
Диолеин	$C_{39}H_{72}O_5$	620,58	662,20	90,40	84,68
Диэруцин	$C_{47}H_{88}O_5$	732,71	774,73	76,58	72,42
Дилинолеин	$C_{43}H_{80}O_5$	616,55	658,57	91,025	85,19
Дилиноленин	$C_{39}H_{74}O_5$	612,51	654,53	91,61	85,72
Дирицинолеин	$C_{37}H_{72}O_5$	682,58	778,64	258,00	216,17

с пришлифованным обратным водяным холодильником, добавляют 20 мл уксусного ангидрида и энергично кипятят в течение 2 ч на песочной бане. Затем содержимое колбы слегка охлаждают и переносят в литровый стакан, в который предварительно наливают 600 мл горячей дистиллированной воды. Смесь перемешивают, осторожно добавляют 0,2 г порошка пемзы и снова кипятят 30 мин для освобождения от избытка уксусного ангидрида и уксусной кислоты. Кислый водный слой удаляют сифонированием, снова наливают в стакан 600 мл горячей воды и операцию кипячения повторяют до получения нейтральных промывных вод. Конец промывки определяют по лакмусовой бумажке. Промытый ацетилованный продукт переносят в делительную воронку, тщательно отделяют остатки промывной воды и спускают его в коническую колбу. В колбу добавляют 1 г безводного сульфата натрия, содержимое колбы встряхивают, оставляют на 1 ч для высушивания и фильтруют через бумажный фильтр при 40—50°.

Из полученного прозрачного ацетилованного продукта берут навески по $2,5 \pm 0,005$ г в колбочки для омыления, прибавляют из бюретки по 50 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН и омыляют с воздушным холодильником в течение 1 ч. Одновременно берут такие же навески исходного масла и омыляют в тех же условиях.

По окончании омыления избыток щелочи быстро титруют (горячий раствор) 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

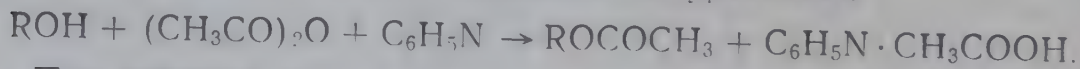
Вычисление ацетильного числа (а. ч.) производят по формуле

$$\text{а. ч.} = \frac{\text{ч. о.'} - \text{ч. о.}}{1 - 0,00075 \cdot \text{ч. о.}}$$

где ч. о.' — число омыления ацетилованного продукта;
ч. о. — число омыления исходного продукта (стр. 896);
0,00075 — коэффициент (см. выше).

Определение гидроксильного числа (по Верлею) [6, 26]

Определение гидроксильного числа этим методом основано на количественной этерификации гидроксильных групп уксусным ангидридом в присутствии пиридина по уравнению



При действии воды на смесь уксусного ангидрида и пиридина ангидрид тотчас гидролизуеться с образованием пиридинацетата, который в присутствии КОН разлагается на нейтральные CH_3COOK и пиридин.

Для определения вносят навеску исследуемого вещества в круглодонную колбу емкостью 150 мл с пришлифованным воздушным обратным холодильником. В колбу приливают с помощью приспособления (рис. 351) 5 мл ацетилирующей смеси, приготовленной смешением одной части уксусного ангидрида и девяти

частей свободного от воды пиридина. Ацетилирующую смесь готовят в количестве однодневного расхода.

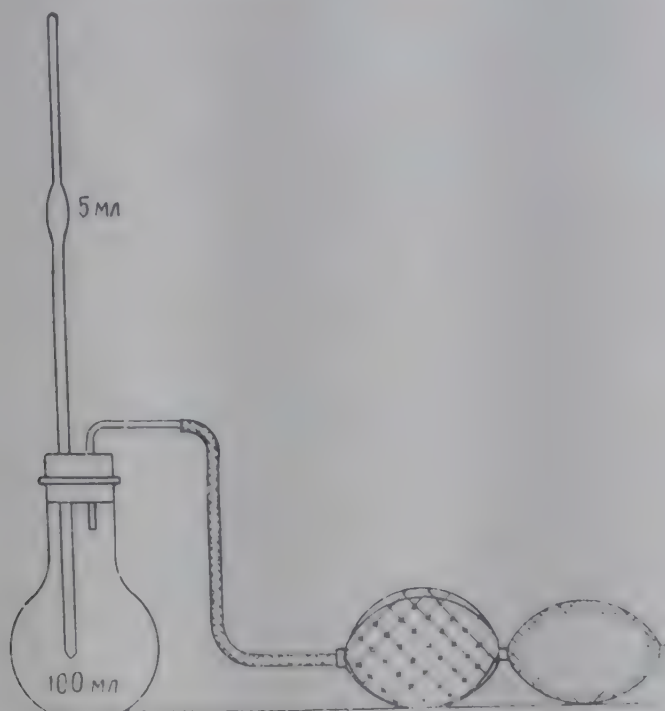


Рис. 351. Приспособление для отмеривания ацетилирующей смеси

Оптимальные соотношения между навесками исследуемого вещества и количествами ацетилирующей смеси в зависимости от величины гидроксильных чисел приведены в табл. 214 [2].

Таблица 214

Ожидаемое гидроксильное число	Количество ацетилирующей смеси в мл	Навеска вещества в г
До 10	5	5,00
10—100	5	2,00
100—150	5	1,50
150—200	5	1,00
200—250	5	0,75
250—300	10	1,20
300—350	10	1,00
До 700	15	0,75
До 950	15	0,50
До 1500	15	0,30
До 2000	15	0,20

Колбу закрывают припаянным воздушным холодильником и нагревают содержимое в течение 1 ч на кипящей водяной бане (кипя-

щая вода должна касаться дна колбы)¹. По истечении часа в колбу приливают 1—2 мл дистиллированной воды для гидролиза уксусного ангидрида и держат ее еще 5 мин в кипящей бане. После охлаждения содержимого колбы ее горлышко промывают 5 мл нейтрального спирта и смесь титруют из микробюретки 0,2 или 0,5 н. спиртовым раствором КОН в присутствии индикатора фенолфталеина.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески, а также определяют кислотное число исследуемого вещества.

Гидроксильное число (г. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{г. ч.} = \frac{(V_1 - V_2) K \cdot T}{P} + \text{к. ч.}, \quad (8)$$

где V_1 — количество миллилитров спиртового раствора КОН, пошедшее на титрование смеси в контрольном опыте;

V_2 — количество миллилитров раствора КОН, пошедшее на титрование смеси в основном опыте;

K — поправка к титру раствора КОН;

T — титр раствора КОН, умноженный на 1000 (для 0,2 н. раствора $T = 11,22$; для 0,5 н. раствора $T = 28,05$);

P — навеска вещества в г;

к. ч. — кислотное число вещества в мг КОН.

При определении гидроксильного числа некоторых кислот и оксикислот на контрольный опыт при титровании расходуется меньше раствора КОН, чем на основной опыт. В этом случае прибавление кислотного числа к результату вычисления первой части уравнения производится алгебраически.

Приготовление реактивов

Применяемые для анализа уксусный ангидрид и пиридин должны быть тщательно очищены и высушены. Для этого уксусный ангидрид перегоняют при температуре 139—140°, а пиридин вначале сушат в течение 10 дней NaOH, затем перегоняют при температуре 114—116°. Пиридин может быть высушен путем кипячения с окисью бария в колбе с обратным холодильником в течение 2—3 ч с последующей перегонкой. Перегонку реактивов производят в аппаратуре с притертыми частями.

Ускоренный метод определения гидроксильных чисел жиров и спиртов [27—29]

Рекомендуемый метод основан на каталитическом действии хлорной кислоты при реакции ацетилирования гидроксильных групп органических соединений.

Определение проводят в колбе емкостью 250 мл с притертой пробкой. К навеске исследуемого вещества около 1 г, взя-

¹ Можно пользоваться глицериновой баней, нагретой до 95—100°.

той на аналитических весах, приливают точно 5 мл ацетилирующей смеси.

Содержимое колбы взбалтывают для растворения навески и оставляют стоять при комнатной температуре 20—25 мин (в случае исследования первичных спиртов 5—10 мин). Затем в колбу приливают 5 мл дистиллированной воды для разложения избыточного уксусного ангидрида и оставляют еще на 5 мин, после чего образовавшуюся уксусную кислоту оттитровывают 0,5 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Параллельно ставят контрольный опыт без анализируемого вещества.

Гидроксильное число (г. ч.) в мг КОН вычисляют по формуле (8).

При определении гидроксильных чисел в застывающих при комнатной температуре продуктах необходимо навеску предварительно растворять в хлороформе или в высококипящей фракции петролейного эфира.

По приведенной методике можно определять гидроксильные числа в объектах, содержащих наряду со спиртами и оксикислотами углеводороды, кетоны и другие соединения.

Приготовление реактивов

Ацетилирующая смесь готовится следующим образом. В колбу емкостью 100 мл с пришлифованной пробкой наливают 30 мл пиридина, 0,3 мл 72%-ной хлорной кислоты и добавляют при перемешивании (лучше при помощи магнитной мешалки) 10 мл уксусного ангидрида. Приготовленную смесь используют при анализе первичных спиртов. Ацетилирование веществ, содержащих гидроксильные группы у первичных и вторичных углеродных атомов, протекает с меньшей скоростью, поэтому при определении их гидроксильного числа следует пользоваться ацетилирующей смесью, приготовленной смешением 15 мл уксусного ангидрида, 30 мл пиридина и 1 мл 72%-ной хлорной кислоты.

Хлорная кислота концентрированная взрывоопасна и вызывает болезненные ожоги [29]. Для получения 72%-ного раствора хлорной кислоты товарную кислоту концентрируют в вакууме при 8—15 мм рт. ст. в приборе на шлифах, причем для избежания толчков в колбу помещают несколько стеклянных капилляров.

Раствор кислоты нужно тщательно оберегать от попадания органических веществ (бумаги, резины, угля и пр.) во избежание взрыва [29]. Вначале отгонка воды со следами хлорной кислоты проходит довольно быстро (при 48—54°), но по мере концентрирования отделение воды сильно замедляется. Концентрирование прекращают, когда отделение воды будет составлять одну каплю в минуту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев К. П. Физический практикум, ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.
2. Kaufmann H. P. Analyse der Fette und Fettprodukte, 1, 1958.
3. Ржехин В. П., Чудновская М. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1952, № 9, стр. 24.
4. Купчинский П. Д. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 17, Л., ВНИИЖ, 1957, стр. 183—189.
5. Ржехин В. П. Сб. работ ВНИИЖа за 1941—1945 гг. «Производство растительных масел», Л., ВНИИЖ, 1946.
6. Технохимический контроль и учет производства в маслособывающей и жироперерабатывающей промышленности, т. 1, М., Пищепромиздат, 1958.
7. Ржехин В. П., Погонкина Н. И. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 15, М., Пищепромиздат, 1954, стр. 65.
8. Ржехин В. П. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 15, М., Пищепромиздат, 1954, стр. 50.
9. Маркман А. Л., Ган А. И. Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2.
10. Акимов В. М., Улитин О. А. Изв. вузов. Пищевая технология, № 5, 1958.
11. Зиновьев А. А. Химия жиров, М., Пищепромиздат, 1952.
12. Юшкевич С. Ф. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, М.—Л., Снабтехиздат, 1934, стр. 9—34.
13. Илларионов В., Торчинский М. Маслоб.-жир. дело, 1937, № 6, стр. 23.
14. Mikusch J. and Frazier C. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 1941, 782—789.
15. Mukherjee. J. Amer. Oil Chem. Soc., 29, 1952, 97.
16. Тютюнников Б. Н. Химия жиров. Изд. «Пищевая промышленность», М., 1966, стр. 138.
17. Погонкина Н. И., Ржехин В. П., [и др.]. Тр. Всес. н. и. ин-т жиров, вып. 25, Л., ВНИИЖ, 1965, стр. 251—262.
18. The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats, 1961, 72.
19. Fats and Oils by Kirschenbauer, 2nd edition, 1960, 48.
20. Каррер П. Курс органической химии. Л., Госхимиздат, 1960, стр. 789—790.
21. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. М., Госхимиздат, т. 1, 1954, стр. 461—462; т. 2, 1957, стр. 354.
22. DGF — Einheitsmethoden-Abteilung C-Fette, C-V 15 (53); C-V 14 (53).
23. Mehlenbacher V. C., The Analysis of Fats and Oils, Garrard Press, 1960, 347—348.
24. A.O.C.S. Official Method, Ka 12—55.
25. DGF — Einheitsmethoden-Abteilung C-Fette C-V 17a (53); C-V 17b (53).
26. Freed M. and Wynne A. M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, № 4, 1936, 278—279.
27. Ильина А. И., Недавняя В. Г. Маслоб.-жир. пром-сть, 1961, № 10, стр. 31.
28. Averbuch F. Pluszcze srodki piorace, 1962, № 2, 74.
29. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955, стр. 300.

VI. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИРОВ И МАСЕЛ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ НЕЛЕТУЧИХ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (вместе с неомыляемыми веществами)

Навеску масла 2,5—3,0 г, взвешенную на аналитических весах, омыляют 30 мл 2 н. спиртового раствора КОН в колбе с воздушным холодильником в течение 2,5—3,0 ч на кипящей водяной бане или на плитке с закрытым обогревом. По окончании омыления раствор мыла переносят без потерь, при помощи воды, в фарфоровую чашку. Спирт выпаривают на водяной бане до полного удаления запаха, добавляя в чашку по мере необходимости небольшие количества дистиллированной воды. Затем воду также выпаривают и мыло подсушивают на водяной бане 10—15 мин. Сухую массу растворяют в 50 мл теплой дистиллированной воды и разлагают мыло в присутствии метилоранжа теплым 10%-ным раствором соляной или серной кислоты. Кислоту приливают в небольшом избытке до появления розовой окраски.

Раствор нагревают на водяной бане до полного осветления выделенных жирных кислот и, слегка охладив, количественно переносят в делительную воронку. Жирные кислоты всех масел (кроме хлопкового) извлекают диэтиловым эфиром, а жирные кислоты хлопкового масла — петролейным эфиром (темп. кип. до 60°), так как продукты щелочной обработки госсипола и его производных растворимы в диэтиловом эфире и нерастворимы в петролейном [1].

Для экстракции жирных кислот применяют 35 мл эфира. После отстаивания (15—20 мин) водный слой переносят в другую делительную воронку и экстракцию жирных кислот повторяют еще два раза. Соединенные эфирные вытяжки промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и фильтруют во взвешенную коническую колбу через бумажный фильтр, в который

помещают около 5 г прокаленного сульфата натрия. Делительную воронку и фильтр тщательно промывают эфиром, эфир отгоняют и жирные кислоты высушивают до постоянного веса при 75°. Жирные кислоты кокосового и пальмоядрового масел сушат при температуре 60—70°. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие через 30 мин.

Содержание жирных кислот в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — количество жирных кислот в г;

P — навеска жира в г.

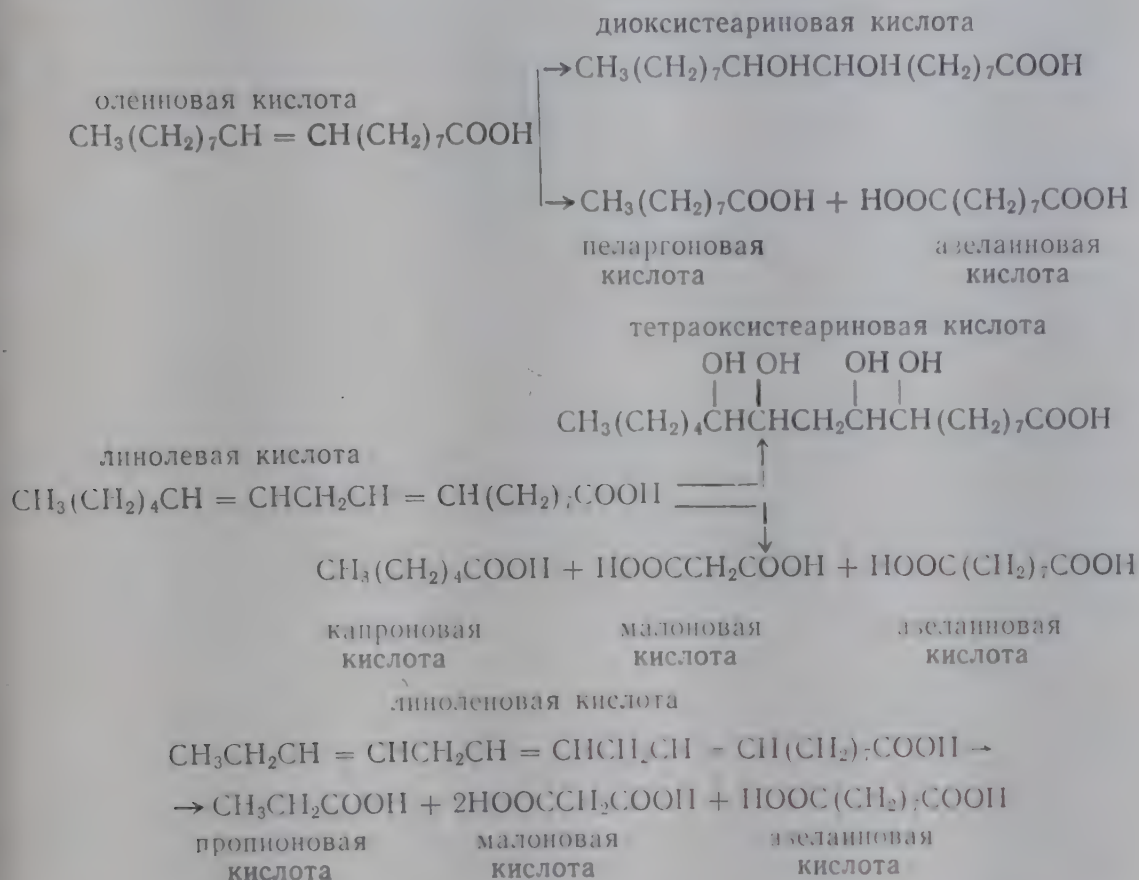
Жирные кислоты черных хлопковых масел при указанном способе их определения содержат лишь следы производных госсипола. Погрешность среднего результата из двух определений $\pm 35\%$.

Для определения общего содержания нелетучих и нерастворимых в воде жирных кислот в обезжиренных фосфатидах взвешивают на аналитических весах около 1 г обезжиренных фосфатидов в колбу с воздушным холодильником. В колбу приливают 20—25 мл 4 н. водного раствора КОН и содержимое колбы нагревают при постоянном перемешивании на водяной бане до растворения навески. Затем в колбу добавляют 30 мл этилового спирта, не содержащего карбонильных соединений (стр. 899), и продолжают нагревание с воздушным холодильником в течение 2 ч с такой интенсивностью, чтобы медленное кипение жидкости продолжалось в течение всего времени. По окончании омыления поступают так, как описано выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ [2—5] (метод Бертрама)

Определение содержания насыщенных жирных кислот следует выполнять методом газо-жидкостной хроматографии (стр. 282). Для некоторых целей можно пользоваться методом Бертрама, который основан на окислении ненасыщенных кислот раствором перманганата в щелочной среде и отделении насыщенных кислот от продуктов окисления. При окислении ненасыщенных кислот в указанных условиях могут образовываться полиоксикислоты, низкомолекулярные предельные одноосновные и двухосновные кислоты.

При окислении олеиновой, линолевой и линоленовой кислот в условиях метода Бертрама обычно получают следующие продукты:



При неполном разрыве углеродной цепи линоленовой кислоты образуется сложная смесь полиоксикислот и кетоксикислот.

Отделение высокомолекулярных насыщенных кислот от продуктов окисления основано на том, что, во-первых, двухосновные кислоты, полиоксикислоты и кетоксикислоты нерастворимы в петролейном эфире. В эфир переводят насыщенные высокомолекулярные кислоты, а также те насыщенные низкомолекулярные кислоты, которые образуются в процессе окислительной деструкции непредельных кислот. Затем, поскольку магниевые соли низкомолекулярных кислот растворимы в воде, а магниевые соли высокомолекулярных кислот в воде нерастворимы, осаждают высокомолекулярные насыщенные кислоты действием раствора MgSO_4 .

Для определения содержания насыщенных кислот отвешивают на аналитических весах в коническую колбу (емкостью 250 мл) около 5 г жира.

При анализе жиров, содержащих 40% и более насыщенных кислот, навеску уменьшают до 1—2 г. Прибавляют в колбу 75 мл 0,5 н. спиртового раствора KOH и кипятят с обратным воз-

душным холодильником в течение 1 ч, время от времени взбалтывая содержимое колбы. Мыльный раствор количественно переносят в делительную воронку, прибавляют 75 мл воды и экстрагируют три раза петролейным эфиром (порциями по 50 мл) неомыляемые вещества. Эфирный раствор промывают 50%-ным спиртом до нейтральной реакции и промывные воды прибавляют к основному мыльному раствору.

Эфирный раствор можно использовать для определения неомыляемых веществ по методике, изложенной на стр. 815.

От мыльного раствора отгоняют спирт, количественно при помощи воды переносят раствор в колбу или сосуд емкостью 2,0—2,5 л и разбавляют водой до объема 200 мл. Затем погружают колбу в воду, имеющую температуру не выше 20—25°, прибавляют 5 мл раствора КОН (плотн. 1,53, что составляет почти 50%) и при постоянном перемешивании приливают по каплям (из капельной воронки) раствор KMnO_4 (30 г KMnO_4 в 650 мл воды) до тех пор, пока вся масса в колбе не приобретет ясно выраженной устойчивой фиолетовой окраски. Окисление лучше производить при механическом перемешивании стеклянной мешалкой. Во время окисления следят за температурой реакционной смеси, которая не должна превышать 25°. После этого смесь оставляют на ночь.

На следующий день, если окисление закончено, на что указывает избыток перманганата в растворе, смесь обесцвечивают насыщенным раствором бисульфита натрия (NaHSO_3) в присутствии 50%-ной серной кислоты. Бисульфит и кислоту приливают попеременно небольшими порциями, интенсивно перемешивая смесь вращением колбы и слегка нагревая ее на водяной бане.

После обесцвечивания смеси ее прогревают на кипящей водяной бане до почти полного удаления свободного сернистого ангидрида; затем колбу охлаждают холодной водой, переносят ее содержимое в делительную воронку и извлекают жирные кислоты три — четыре раза петролейным эфиром, порциями по 50 мл.

Если окисление проведено недостаточно тщательно, то может образоваться некоторое количество оксикислот, которые остаются в виде нерастворимого в петролейном эфире осадка на границе разделения слоев. Их собирают вместе с эфирным раствором.

Объединенные эфирные вытяжки промывают водой (по 50 мл) до нейтральной реакции и отфильтровывают в колбу емкостью 500 мл. Делительную воронку и фильтр с осадком оксикислот тщательно промывают петролейным эфиром в ту же колбу и эфир из колбы отгоняют. К остатку прибавляют 200 мл дистиллированной воды, избыток 25%-ного аммиака (до щелочной реакции по метилоранжу), 30 мл 10%-ного раствора хлористого аммония и смесь нагревают до кипения для перевода жирных кислот в аммиачные мыла. Затем добавляют в колбу 20 мл 15%-ного раствора MgSO_4 и раствор кипятят еще некоторое время. Выпавший осадок магниевых мыл охлаждают и отфильтровывают через

воронку Бюхнера, применяя отсасывание, или через обычный фильтр. Колбу и осадок промывают холодной водой, фильтр с осадком количественно переносят в ту же колбу, в которой производили осаждение, и разлагают осадок 20%-ной H_2SO_4 при нагревании и перемешивании, пока бумажный фильтр не расплывется. После охлаждения раствора выделившиеся жирные кислоты извлекают три раза петролейным эфиром (по 50 мл). Эфирные вытяжки промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и эфир отгоняют. К остатку жирных кислот в колбе добавляют 200 мл воды и снова подвергают их очистке через магниевые соли, как описано выше. Осадок магниевых солей, как и в первый раз, отфильтровывают, промывают на фильтре, разлагают серной кислотой и извлекают 3 раза петролейным эфиром.

Эфирный экстракт промывают водой до нейтральной реакции, отфильтровывают в высушенную до постоянного веса колбу, воронку и фильтр промывают петролейным эфиром в ту же колбу и эфир отгоняют. Жирные кислоты сушат при 75° до постоянного веса. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 30 мин.

Содержание насыщенных жирных кислот в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 \cdot 100}{P},$$

где P_1 — вес жирных кислот в г;

P — навеска жира в г.

Относительная погрешность среднего результата обычно составляет около 1,0%.

При определении содержания насыщенных кислот в смеси жирных кислот отвешивают 4 г жирных кислот в колбу емкостью 2,0—2,5 л, добавляют 160 мл 0,1 н. водного раствора KOH и нагревают на водяной бане в течение 5—6 мин. Затем погружают колбу в воду с температурой не выше $20-25^\circ$, прибавляют 5 мл 50%-ной KOH (плотн. 1,53) и далее поступают так же, как при анализе жира (стр. 940).

Метод Бертрама непригоден в тех случаях, когда в состав анализируемого жира входят непредельные кислоты, после окисления которых получают насыщенные кислоты с числом углеродных атомов более 10. Их магниевые соли плохо растворимы в воде и поэтому трудно отделяются от входящих в состав жира высокомолекулярных насыщенных жирных кислот. К числу таких жиров относятся, например гидрированные жиры морских животных и рыб. Этот метод неприменим также для анализа жиров и масел, содержащих насыщенные кислоты с числом углеродных атомов менее 10 (например, пальмоядровое или кокосовое масло), так как магниевые соли низкомолекулярных кислот растворимы в воде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА [2, 3, 6—12]

Для определения жирнокислотного состава жиров и масел следует пользоваться хроматографическими и спектральными методами. Описание хроматографических методов дано на стр. 237, спектральных на стр. 488.

Для приблизительного определения также не утратил своего значения вследствие простоты определения роданометрический метод. Определение жирнокислотного состава этим методом основывается на правиле, состоящем в том, что родановое число олеиновой кислоты численно равно ее йодному числу, родановое число линолевой кислоты численно равно $\frac{1}{2}$ ее йодного числа и линоленовой кислоты — $\frac{2}{3}$ ее йодного числа [6].

Однако в дальнейшем было показано, что присоединение родана к линолевой и линоленовым кислотам идет не строго количественно и во многих случаях существенно отклоняется от этого правила.

В табл. 215 приведены «теоретические» и эмпирические значения родановых чисел указанных чистых кислот, полученные различными группами экспериментаторов [2, 6—9].

Таблица 215

Наименование кислоты	Йодные числа		Родановые числа				
	жирные кислоты	соответствующие триглицериды	теоретические		по данным Американского общества химиков-жировиков		по данным Германского общества исследователей жиров
			жирные кислоты	соответствующие триглицериды	жирные кислоты	соответствующие триглицериды	кислоты жирные
Олеиновая	89,9	86,0	89,9	86,0	89,3	85,5	89,9
Линолевая	181,1	173,3	90,6	86,7	96,7	92,5	93,9
Линоленовая	273,7	261,8	182,5	174,5	167,1	159,8	163,0

Из приведенных данных видно, что для олеиновой кислоты эмпирические родановые числа почти совпадают с теоретическими значениями; для линолевой кислоты они больше теоретических на 3,3—6,0 единиц, а для линоленовой кислоты, наоборот, меньше на 15,4—19,5 единиц. Данные отдельных групп экспериментаторов также существенно отличаются друг от друга (для линолевой кислоты на 2,8 единицы, для линоленовой кислоты на 4,1 единицы).

Для определения жирнокислотного состава жиров роданомет-

рическим методом применяются несколько методов вычисления результатов. Ниже дается описание способа, по которому получают результаты, наиболее сопоставимые с результатами хроматографического и спектрального методов определения жирнокислотного состава [12].

В расчетных формулах приняты следующие обозначения:

линоленовая кислота — Ле	насыщенные кислоты — Н
линолевая кислота — Л	неомыляемые вещества — Неом
олеиновая кислота — О	глицерин — Гл

Определение роданового числа выполняют по методике, приведенной на стр. 915, а йодного числа — по методу Кауфмана (стр. 907).

Для жиров, содержащих линолевую, олеиновую и насыщенные кислоты, вычисление жирнокислотного состава производят в процентах по уравнениям [8]:

$$Л = 1,1481 \text{ (й. ч. — р. ч.)};$$

$$О = 2,3115 \text{ р. ч. — } 1,1992 \text{ й. ч.};$$

$$Н = 100 - (Л + О + \text{Неом.} + \text{Гл}).$$

Для жиров, в состав которых входят также глицериды линоленовой кислоты, жирнокислотный состав вычисляют в процентах по уравнениям:

$$\text{Ле} = 1,5375 \text{ р. ч. — } 0,0675 \text{ й. ч.} + 1,3215 (\text{Н} + \text{Неом} + \text{Гл}) - 132,15;$$

$$Л = 1,2337 \text{ й. ч. — } 3,0986 \text{ р. ч. — } 1,6765 (\text{Н} + \text{Неом} + \text{Гл}) + 167,65;$$

$$О = 1,5611 \text{ р. ч. — } 1,1662 \text{ й. ч. — } 0,645 (\text{Н} + \text{Неом} + \text{Гл}) + 64,5.$$

Этот метод, как видно из формул, предусматривает применение поправки на неомыляемые вещества (неом.), которые определяют обычным путем (стр. 815), и глицериновый остаток (Гл). Поправка на глицериновый остаток принимается равной 4,3 при эфирном числе жира 190 и 4,5 при эфирном числе 200.

При определении роданометрическим методом кислотного состава жиров и масел, не содержащих линоленовую кислоту или содержащих ее в очень небольших количествах, хотя и получают приближенные результаты, но с точностью, приемлемой для многих практических целей.

Необходимо иметь в виду, что роданометрический метод применим лишь к свежим, не подвергшимся самоокислению и окислению жирам, а также к свежим натуральным жирам и маслам, в состав которых входят в основном кислоты ряда C_{18} , не имеющие сопряженных этиленовых связей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛИЦЕРИНА

Глицерин, входящий в состав молекулы глицеридов, называется связанным, а присутствующий в жирах в результате их гидролиза — свободным.

Определение содержания глицерина в жирах и маслах может быть выполнено следующими методами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОГО ГЛИЦЕРИНА ПО ЭФИРНОМУ ЧИСЛУ ЖИРОВ И МАСЕЛ

Содержание глицерина в процентах (x) вычисляют по формуле [13]

$$x = 0,0547 \text{ э. ч.},$$

где э. ч. — эфирное число масла (стр. 899).

Эта формула вполне справедлива для жиров, состоящих только из триглицеридов. В случае присутствия в жирах моно- и диглицеридов указанным выше способом можно получить лишь ориентировочные данные.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА С ПОМОЩЬЮ ПЕРИОДНОЙ КИСЛОТЫ [4, 14]

При действии в кислой среде периодной кислоты на глицерин происходит окисление его с образованием муравьиной кислоты и альдегида:



По количеству периодной кислоты, пошедшей на окисление, можно судить о содержании глицерина в исследуемом жире.

Определение свободного глицерина

Взвешивают около $10 \pm 0,01$ г жира и переводят его с помощью 90 мл хлороформа в мерную колбу емкостью 1 л. Добавляют 500 мл дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и энергично встряхивают в течение 1 мин. Затем доводят водой объем в колбе до метки и, закрыв пробкой, перемешивают содержимое, перевертывая колбу несколько раз. Смесь оставляют до отделения водного слоя. В колбу емкостью 500 мл вносят пипеткой 50 мл периодной кислоты и приливают 100 мл водного раствора глицерина из мерной колбы. Если в водном растворе содержатся взвешенные частицы, его профильтровывают. Колбу осторожно вращают для перемешивания содержимого и оставляют на 30 мин в темноте. Затем добавляют 20 мл 15%-ного раствора КJ, перемешивают, через 5 мин разбавляют 200 мл воды и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 2 мл 1%-ного раствора крахмала.

В таких же условиях проводят контрольный опыт со 100 мл дистиллированной воды вместо исследуемого образца. На титрование основной пробы должно идти не меньше 0,8 количества миллилитров 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование контрольной пробы, что свидетельствует о достаточном избытке

периодной кислоты. В противном случае определение повторяют с меньшей навеской образца.

Содержание глицерина в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V) K \cdot 0,2302 \cdot 100}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V — количество миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование основной пробы;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

P — навеска жира в г.

Приготовление периодной кислоты

Растворяют 5,4 г периодной кислоты в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 1900 мл ледяной уксусной кислоты и смесь тщательно перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с пришлифованной пробкой.

Определение общего глицерина (свободного и связанного)

В коническую колбу отвешивают $2 \pm 0,001$ г жира, приливают 50 мл 4%-ного спиртового раствора KOH, присоединяют к колбе воздушный холодильник и омыляют жир на водяной бане в течение 30 мин. Затем промывают сверху холодильник небольшим количеством дистиллированной воды и переносят содержимое колбы в мерную колбу емкостью 1 л, в которую предварительно наливают 100 мл хлороформа. Добавляют в мерную колбу 25 мл ледяной уксусной кислоты, а коническую колбу промывают трижды дистиллированной водой порциями по 25 мл. Промывные воды сливают в мерную колбу, добавляют в нее 500 мл воды, закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 1 мин. Затем мерную колбу заполняют дистиллированной водой до метки, снова закрывают пробкой и смесь тщательно перемешивают, переворачивая колбу несколько раз. Смесь оставляют до отделения водного слоя и в дальнейшем поступают, как описано при определении свободного глицерина.

Разность между содержанием общего и свободного глицерина составляет количество связанного глицерина в исследуемом жире.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишнепольская Ф. А. Сб. работ ВНИИЖа за 1946 г. Производство растительных масел, Л., КОИЗ, 1947, стр. 25–34.
2. Зинovieв А. А. Химия жиров, М., Пищепромиздат, 1952.
3. Технохимический контроль и учет производства в маслодобывающей и жироперерабатывающей промышленности, т. 1, М., Пищепромиздат, 1958.
4. Mehlenbacher V. C. The Analysis of Fats and Oils, 1960.

5. Jamieson G. S. Vegetable Fats and Oils, 2nd ed., N-Y., 1943, 414.
 6. Кауфман Г. П. Исследования в области химии жиров, М.—Л., Пищепромиздат, 1937.
 7. A.O.C.S. Official Method Cd. 2—38.
 8. DGF — Einheitsmethoden-Abteilung C-Fette, C-V 15 (53).
 9. Progress Report of the Committee on Analysis of Commercial Fats and Oils, Oil and Soap, 21, 1944, 5, 143—145.
 10. Hilditch T. P. and Nuriti, Analyst, 1940, 65, 437.
 11. Ржехин В. П. и Погонкина Н. И. Маслож.-жир. пром-сть, 1958, № 8, стр. 10—12.
 12. Погонкина Н. И., Ржехин В. П. [и др.]. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 25, Л., ВНИИЖ, 1965, стр. 251—262.
 13. DGF — Einheitsmethoden-Abteilung C-Fette, C-V 5 (53).
 14. A.O.C.S. Official Method, 2nd ed., Chicago, 1946, Method Ca 14—56.
-

VII. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛИЦЕРИДНОГО СОСТАВА ЖИРОВ И МАСЕЛ

Проблему точного определения жирнокислотного состава жиров можно считать уже разрешенной. Гораздо более сложной является задача определения глицеридного состава. Это объясняется большим многообразием глицеридов, входящих в состав природных жиров и масел.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА

В настоящее время для определения группового глицеридного состава жиров существует несколько методов, основывающихся на различных теориях [1—14]. Из них представляют практический интерес методы Гильдича и Карта, а также некоторые их модификации.

МЕТОД ГИЛЬДИЧА

В основе метода Гильдича лежит теория равномерного распределения жирных кислот в молекулах триглицеридов природного жира [1, 2].

Согласно этой теории образование жиров в природе осуществляется в соответствии с тенденцией к максимальному равномерному распределению радикалов жирных кислот в молекулах триглицеридов, т. е. к образованию, в основном, смешанных кислотных триглицеридов. Образование однокислотных триглицеридов обусловлено только стехиометрическим соотношением кислотных радикалов.

Теория Гильдича сформулирована в виде четырех правил [2]:

1. Если жирная кислота А составляет 33 мол. % или более от суммы всех кислот жира, то она входит хотя бы один раз во

все глицеридные молекулы данного жира, образуя триглицериды типа $G(AX_2)$.

2. Если жирная кислота A составляет от 33 до 66 мол. % всей суммы жирных кислот, то она может входить дважды в каждую молекулу глицерида, образуя триглицериды типа $G(A_2X)$.

3. Если кислота A составляет 67 мол. % или более от общего содержания жирных кислот, то в основном будут образовываться глицериды типа $G(A_2X)$ и появятся глицериды типа $G(A_3)$.

4. Жирные кислоты, составляющие менее $1/3$ общего количества кислот в жире, входят не в каждую молекулу глицерида и не более одного раза.

Например, в состав жира входят два вида кислотных радикалов: S — насыщенной кислоты и U — ненасыщенной.

Если $S < U$, а $U > 1/3$ всех кислот, допустим $S = 11$, а $U = 89$ мол. %, то на основании стехиометрических соотношений количество глицеридов типа GSU_2 составит 33 мол. %, а оставшиеся 67 мол. % в силу необходимости должны будут образовывать однокислотный триглицерид типа GU_3 .

Если $S = 1/3$, а $U = 2/3$ всех кислотных радикалов, то в идеальном случае равномерного распределения весь жир должен состоять из триглицеридов типа GSU_2 . Если содержание S колеблется между $1/3$ и $2/3$ общего количества кислотных радикалов, то жир может состоять из смеси глицеридов типа GS_2U и GSU_2 .

Когда $S = 38$, а $U = 62$ мол. %, тогда для определения количества указанных глицеридов необходимо решить два уравнения:

$$1/3(GSU_2) + 2/3(GS_2U) = 38,$$

$$2/3(GSU_2) + 1/3(GS_2U) = 62.$$

Решив их, находят, что содержание GS_2U в данном жире составляет 14, а GSU_2 — 86 мол. %.

При $S = 2/3$, а $U = 1/3$ в идеальном случае весь жир должен состоять из глицеридов типа GS_2U . Если же $S > 2/3$, а $U < 1/3$, то в состав жира должны входить триглицериды типа GS_2U и GS_3 . Когда $S = 88$, а $U = 12$ мол. %, тогда смешаннокислотных триглицеридов на основании стехиометрических соотношений будет 36, а однокислотных триглицеридов 64 мол. %.

По методу Гильдича можно также рассчитать возможные пределы содержания трех основных глицеридных групп в жирах. Метод расчета основан на количественных данных определения тринасыщенных глицеридов и общего содержания насыщенных жирных кислот.

Количественное определение тринасыщенных глицеридов в жирах осуществляется путем окислительного расщепления в трине-предельных и смешаннокислотных глицеридах ненасыщенных жирных кислот по месту двойных связей марганцовокислым калием в растворе ацетона. В этих условиях тринасыщенные глицериды остаются без изменения и могут быть выделены количественно.

Общее количество насыщенных жирных кислот в исследуемом жире определяют по одному из известных методов (стр. 237, 282, 938). Из общего процентного содержания насыщенных жирных кислот вычитают процентное содержание кислот, пошедших на образование тринасыщенных глицеридов¹, и находят количество насыщенных жирных кислот (С), пошедшее на образование смешанных насыщенно-ненасыщенных триглицеридов (GS_2U и GSU_2). Если это количество кислот (С) образует только одну группу глицеридов типа GS_2U , то максимальное количество их на основании стехиометрических соотношений составит $1,5C$ при нижнем пределе 0. Если же указанный остаток насыщенных жирных кислот (С) образует только группу глицеридов типа GSU_2 , то их количество может достигнуть предела, равного $3C$ при нижнем пределе 0.

Содержание триненасыщенных глицеридов (GU_3) будет колебаться от $100 - (GS_3 + 3C)$ до $100 - (GS_3 + 1,5C)$.

В табл. 216 приведены данные по групповому глицеридному составу некоторых жиров, рассчитанному по этому принципу.

Таблица 216

Наименование масла или жира	Общее содер- жание насы- щенных кислот в %	Общее содержание глицеридных групп в % ¹			
		GS_3	GS_2U	GSU_2	GU_3
Хлопковое	24,0	0,8	0—34	0—70	29—65
Арахисовое	20,0	0,8	0—23	0—58	41—71
Подсолнечное	9,0	0,0	0—13	0—25	74—87
Льняное	13,0	0,0	0—19	0—37	63—71
Кунжутное	16,0	0,4	0—23	0—46	53—76
Кукурузное	22,0	1,0	0—32	0—63	36—67
Косточковое	8,0	0,0	0—11	0—23	77—89
Миндальное	6,0	0,0	0—9	0—17	83—91
Оливковое	9,0	0,0	0—13	0—26	74—87
Китовый	31,0	2,9	0—42	0—85	12—55
Тюлений	17,0	0,6	0—25	0—47	52—75

Теория Гильдича не объясняет механизма реакции равномерного распределения жирных кислот в триглицеридных молекулах и применима только к жидким жирам растительного происхождения с небольшим содержанием высших насыщенных жирных кислот.

К животным жирам, содержащим большое количество высших

¹ Процентное содержание насыщенных кислот, пошедших на образование тринасыщенных глицеридов, находят путем деления найденного процентного содержания тринасыщенных глицеридов на коэффициент пересчета 1,05.

насыщенных жирных кислот, эта теория неприменима. Предполагают [3—5], что в животных жирах распределение жирнокислотных радикалов в молекулах глицеридов происходит в соответствии с теорией случайного (вероятного) распределения за счет специфического действия животных энзимов.

Для определения тринасыщенных глицеридов растворяют 25 г жира при нагревании на водяной бане в 250 мл сухого ацетона в 3-литровой колбе с воздушным холодильником. К раствору добавляют при перемешивании небольшими порциями порошкообразный марганцовокислый калий (6-кратное количество от веса жира) в течение 1,5—2 ч. Затем реакцию смесь нагревают на водяной бане еще 2 ч. Ацетон удаляют и приливают к остатку 500 мл дистиллированной воды. Для разрушения образовавшейся двуокиси марганца (MnO_2) смесь обрабатывают бисульфитом натрия (из расчета 2 г на 1 г $KMnO_4$) при нагревании и периодическом взбалтывании до полного обесцвечивания в присутствии 50%-ной серной кислоты. Прозрачный раствор кипятят на водяной бане 2 ч до исчезновения запаха SO_2 . Затем смесь переносят в делительную воронку и дважды экстрагируют диэтиловым эфиром. Эфирный слой отделяют от водного слоя и промывают водой до нейтральной реакции. Для отделения тринасыщенных глицеридов от продуктов окисления (кислых азелаоглицеридов) эфирную вытяжку обрабатывают в этой же делительной воронке 250 мл 10%-ного раствора аммиака. После разделения слоев нижний аммиачный слой сливают (в случае образования эмульсии добавляют этиловый спирт в небольшом количестве). Эфирную вытяжку промывают дважды водой (по 250 мл), два раза обрабатывают 6%-ным раствором аммиака, снова промывают три раза водой и сушат сульфатом натрия. Эфир отгоняют и высушивают остаток до постоянного веса при 105° (первый нейтральный продукт а). Промывные воды объединяют и обрабатывают диэтиловым эфиром. Эфирную вытяжку промывают и сушат сульфатом натрия. Эфир отгоняют и остаток высушивают до постоянного веса при 105° (второй нейтральный продукт б).

Содержание тринасыщенных глицеридов в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a+b) \cdot 100}{P},$$

где $(a + b)$ — количество первого и второго нейтральных продуктов в г;

P — навеска жира в г.

Содержание насыщенных кислот в жире определяют по одному из известных методов (стр. 237, 282, 938). На основании полученных данных производят расчет других групп глицеридов, как указано выше (стр. 949).

МЕТОД КАРТА

Карта предложил теорию ограниченно-случайного статистического распределения жирнокислотных радикалов в триглицеридных молекулах и на основе ее разработал аналитический метод определения четырех основных глицеридных групп в жирах. Эта теория сформулирована в виде следующих трех положений:

1. В жире любого живого организма растительного или животного происхождения тринасыщенные глицериды содержатся лишь в таком количестве, что жир в условиях существования организма остается жидким¹.

2. Если при построении триглицеридов по законам неограниченно-случайного (вероятного) распределения образуется такое количество глицеридов типа (GS_3), что оно не мешает жиру оставаться жидким, то состав жира точно соответствует правилу ограниченно-случайного распределения.

3. Если содержание глицеридов типа GS_3 меньше того, которое может образоваться при неограниченно-случайном распределении, то насыщенные жирные кислоты распределяются случайно в триглицеридах различных типов. Однако это случайное распределение изменяется в зависимости от имеющегося в жире количества GS_3 .

Для объяснения механизма распределения жирнокислотных радикалов в глицеридных молекулах и причин, ограничивающих случайное распределение, Карта предложил гипотезу энзиматического действия.

По этой гипотезе энзимы в организме животных и растений являются коллоидными системами, на поверхности которых могут образовываться непрерывные адсорбционные пленки и комплексы с реагирующими веществами, ведущие к этерификации, переэтерификации и гидролизу. Однако образование таких комплексов с твердыми высокомолекулярными жирными кислотами и, следовательно, образование тринасыщенных глицеридов в организме животных и растений по этой гипотезе исключается. Тем не менее в животных и растительных организмах некоторое количество тринасыщенных глицеридов образуется. В связи с этим в гипотезу Карта введены поправки [10].

Первая из них касается механизма образования ограниченного количества тринасыщенных глицеридов. Согласно поправке насыщенные жирные кислоты адсорбируются на поверхности коллоидного энзима и образуют молекулы тринасыщенных глицеридов, которые десорбируются с поверхности энзима до тех пор, пока при температуре организма они могут растворяться в окружающем жире.

¹ Температура плавления жира, по данным Карта, в организме на 10—15° ниже температуры плавления выделенного жира. Существование жира в жидком состоянии в жировых тканях организма обусловлено биологическими факторами [8].

После насыщения жира вновь образовавшиеся молекулы три-насыщенных глицеридов (GS_3) остаются на поверхности энзима. Если при этом они встретятся с молекулами глицеридов типа (GSU_2) или (GU_3), то между ними в присутствии энзимов произойдет реакция перераспределения радикалов (S и U). В результате количество тринасыщенных глицеридов уменьшится, а смешанных (GS_2U и GSU_2) — увеличится. Растворимость в жире смешанных глицеридов гораздо выше, поэтому они будут легко десорбироваться с поверхности энзимов. Описанный механизм и лимитирует количество тринасыщенных глицеридов в природных жирах.

При расчете глицеридных групп по закону вероятного распределения содержание тринасыщенных глицеридов ($G'S_3$) в натуральных жирах всегда превышает найденное экспериментальным путем (GS_3). Разность $G'S_3 - GS_3$ составляет количество тринасыщенных глицеридов, претерпевших превращение в результате обмена одного из насыщенных жирнокислотных радикалов (S) на ненасыщенный радикал (U) в глицеридах GSU_2 и GU_3 .

По рассматриваемой гипотезе количество насыщенных кислот, которые участвуют в этом обмене, пропорционально содержанию ненасыщенных радикалов (U) в глицеридах (GSU_2 и GU_3).

Однако распределение избыточных радикалов (S) между глицеридами GS_3 , с одной стороны, и глицеридами GSU_2 и GU_3 , с другой, должно происходить пропорционально числу молекул этих глицеридов и вероятности столкновений между ними.

В этом заключается вторая поправка к указанной гипотезе [6, 7, 9].

Ниже приведены формулы (с учетом поправок) для расчета глицеридных групп [6, 7, 9].

GS_3 — определяется экспериментально;

$$GS_2U = (d + c) + \frac{c \cdot e}{e + f};$$

$$GSU_2 = c - \frac{c \cdot e}{e + f} + \frac{c \cdot f}{e + f};$$

$$GU_3 = f - \frac{c \cdot f}{e + f},$$

где $c = (G'S_3 - GS_3)$; $d = G'S_2U$; $e = G'SU_2$; $f = G'U_3$.

Глицериды ($G'S_3$), ($G'S_2U$), ($G'SU_2$) и ($G'U_3$) рассчитаны по биному $(a + b)^3 = 1$.

Вычисление группового глицеридного состава жиров по описанному методу производится на основании процентного содержания тринасыщенных глицеридов и общего количества насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

Определение содержания тринасыщенных глицеридов производят одним из методов, описанных на стр. 953 и 954.

Содержание насыщенных кислот в исследуемом жире опреде-

ляют одним из известных методов (стр. 237, 282, 938). Общее количество ненасыщенных кислот (b) находят по формуле

$$b = 100 - a,$$

где a — общее количество насыщенных кислот.

Подставляя эти значения в известную формулу равновесного глицеридного состава жиров и решая это уравнение алгебраически, находят статистическое содержание четырех основных глицеридных групп в данном жире в молярных долях:

$$(a + b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3,$$

где a^3 — тринасыщенные глицериды ($G'S_3$);
 $3a^2b$ — динасыщенно-мононенасыщенные глицериды ($G'S_2U$);
 $3ab^2$ — мононасыщенно-диненасыщенные глицериды ($G'SU_2$);
 b^3 — триненасыщенные глицериды ($G'U_3$).

Для перевода молярных долей триглицеридов в молярные проценты пользуются множителем $\frac{1}{10000}$. Тогда

$$\frac{a^3}{10000} \text{ — содержание } (G'S_3) \text{ в мол. \%};$$

$$\frac{3a^2b}{10000} \text{ — содержание } (G'S_2U) \text{ в мол. \%};$$

$$\frac{3ab^2}{10000} \text{ — содержание } (G'SU_2) \text{ в мол. \%};$$

$$\frac{b^3}{10000} \text{ — содержание } (G'U_3) \text{ в мол. \%}.$$

Далее, вводя эти значения в формулы Карта с учетом поправок (стр. 952), находят истинное содержание каждой глицеридной группы (в мол. %), входящей в состав исследуемого жира.

Определение содержания тринасыщенных глицеридов можно производить двумя методами, описание которых дается ниже.

Основной метод [11]

В колбу емкостью 50 мл с пришлифованной пробкой помещают $5 \pm 0,01$ г жира и 15 мл безводного ацетона. Реакционную смесь выдерживают при температуре $25-26^\circ$ в течение трех суток. Выпавший осадок¹ отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают небольшим количеством безводного ацетона и сушат в вакууме в течение часа.

Содержание смеси глицеридов GS_3 и GS_2U в процентах (A) рассчитывают по формуле

$$A = \frac{a \cdot 100}{P},$$

где a — вес осадка в г;

P — навеска жира в г.

¹ Осадок состоит в основном из тринасыщенных глицеридов с примесью динасыщенно-мононенасыщенных.

Определяют йодное число (й. ч.) выделенного продукта и число омыления. По числу омыления находят средний молекулярный вес (M) смеси триглицеридов (стр. 898). Затем производят расчет процентного содержания тринасыщенных глицеридов в исследуемом жире по следующей формуле:

$$GS_3 = A - \frac{A \cdot \text{й. ч.} \cdot M}{282 \cdot 100},$$

где 282 — молекулярный вес олеиновой кислоты.

Ускоренный метод [12]

Растворяют 25 г жира в 125 мл петролейного эфира (температура кип. 55°) и ставят в холодильник на 3 ч при температуре $4-6^\circ$. Выпавший осадок тщательно отфильтровывают на воронке Шотта и промывают петролейным эфиром, охлажденным до $4-6^\circ$. Фильтрат собирают в отдельную колбу и эфир отгоняют. Жидкую фракцию снова растворяют в 5-кратном объеме петролейного эфира и кристаллизуют в вышеуказанных условиях. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают петролейным эфиром, объединяют с первым осадком и высушивают до постоянного веса при 105° .

Содержание смеси глицеридов GS_3 и GS_2U в процентах (A) рассчитывают по формуле

$$A = \frac{(a + b) \cdot 100}{P},$$

где $(a + b)$ — вес осадка в г;
 P — навеска жира в г.

Определяют йодное число (й. ч.) и число омыления выделенного продукта. По числу омыления находят средний молекулярный вес (M) смеси триглицеридов.

На основании полученных данных вычисляют содержание тринасыщенных глицеридов в процентах (GS_3) по формуле

$$GS_3 = A - \frac{A \cdot \text{й. ч.} \cdot M}{282 \cdot 100},$$

где 282 — молекулярный вес олеиновой кислоты.

Примеры вычисления группового глицеридного состава жиров

Говяжий жир

Найдено: GS_3 — 13,5%; насыщенных кислот — 57%; ненасыщенных кислот — $(100 - 57) = 43\%$.

Вычислено по биному $(a + b)^3 = 1$:

$$(57 + 43)^3 = 57^3 + 3 \cdot 57^2 \cdot 43 + 3 \cdot 57 \cdot 43^2 + 43^3$$

Результат выражают в молярных процентах.

$$\frac{57^3}{10000} = (G'S_3) = 18,52\%; \quad \frac{3 \cdot 57^2 \cdot 43}{10000} = (G'S_2U) = 41,91\%;$$

$$\frac{3 \cdot 57 \cdot 43^2}{10000} = (G'SU_2) = 31,62\%; \quad \frac{43^3}{10000} = (G'U_3) = 7,95\%.$$

На основании полученных данных, пользуясь формулами (стр. 952), вычисляют групповой глицеридный состав данного жира:

$$GS_2U = 41,91 + (18,52 - 13,5) + \frac{(18,52 - 13,5) \cdot 31,62}{31,62 + 7,95} = 50,94\%;$$

$$GSU_2 = 31,62 - \frac{(18,52 - 13,5) \cdot 31,62}{31,62 + 7,95} + \frac{(18,52 - 13,5) \cdot 7,95}{31,62 + 7,95} = 28,62\%;$$

$$GU_3 = 7,95 - \frac{(18,52 - 13,5) \cdot 7,95}{31,62 + 7,95} = 6,94\%.$$

Хлопковое масло

Найдено: GS_3 — 1,0%; насыщенных кислот — 24,0%; ненасыщенных кислот — $(100 - 24) = 76\%$.

Вычислено по биному и результат выражен в молярных процентах.

$$(24 + 76)^3 = 24^3 + 3 \cdot 24^2 \cdot 76 + 3 \cdot 24 \cdot 76^2 + 76^3$$

$$\frac{24^3}{10000} = (G'S_3) = 1,38\%; \quad \frac{3 \cdot 24^2 \cdot 76}{10000} = (G'S_2U) = 13,13\%;$$

$$\frac{3 \cdot 24 \cdot 76^2}{10000} = (G'SU_2) = 41,59\%; \quad \frac{76^3}{10000} = (G'U_3) = 43,90\%.$$

На основании полученных данных, как и в предыдущем случае, находят групповой глицеридный состав хлопкового масла:

$$GS_2U = 13,13 + (1,38 - 1,0) + \frac{(1,38 - 1,0) \cdot 41,59}{41,59 + 43,90} = 13,69\%;$$

$$GSU_2 = 41,59 - \frac{(1,38 - 1,0) \cdot 41,59}{41,59 + 43,90} + \frac{(1,38 - 1,0) \cdot 43,90}{41,59 + 43,90} = 41,60\%;$$

$$GU_3 = 43,90 - \frac{(1,38 - 1,0) \cdot 43,90}{41,59 + 43,90} = 43,71\%.$$

Групповой глицеридный состав жиров и масел можно также находить путем непосредственного определения тринасыщенных глицеридов и триненасыщенных [13, 14]. Определение содержания триненасыщенных глицеридов (GU_3) производят по количеству выделяющегося в результате омыления глицерина. Количество тринасыщенных глицеридов (GS_3) определяют после отделения их от моно- и диэлаиновых глицеридов путем кристаллизации в растворе ацетона. Содержание смешаннокислотных триглицеридов (GS_2U и GSU_2) находят по разности.

При определении группового глицеридного состава жиров и масел необходимо указывать метод анализа, так как получаемые по разным методам результаты не идентичны. Принято считать, что по методу Карта получаются более достоверные результаты.

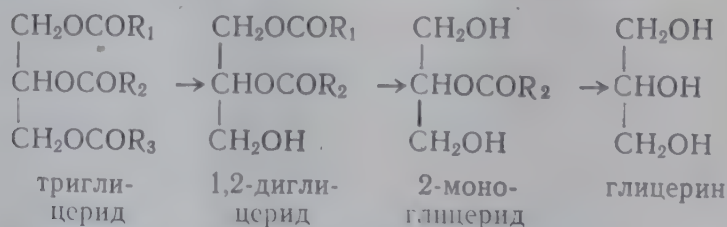
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГЛИЦЕРИДОВ

Приведенные выше методы позволяют определять лишь групповой глицеридный состав, но не дают представления о строении и составе отдельных глицеридов. Для этих целей применяются в настоящее время хроматографические методы (стр. 252 и 304), методы противоточного распределения (стр. 368) и ферментативный метод, описание которого дается ниже.

Новейшими исследованиями [15, 16—21] показана возможность изучения строения глицеридов с помощью липазы поджелудочной железы, которая специфически расщепляет глицеридную молекулу, действуя на первичные сложноэфирные связи в 1, 3-положениях.

Доказано, что первым продуктом липолиза являются 1,2-диглицериды, которые затем гидролизуются до 2-моноглицеридов [18]. 2-Моноглицериды также гидролизуются, но настолько медленно, что, когда гидролизовано уже 75% триглицеридов, свободный глицерин в реакционной смеси еще не обнаруживается.

Ниже приведена схема липолиза триглицеридов:



Останавливая липолиз на определенной стадии и используя различные хроматографические методы, можно определить состав три-, ди- и моноглицеридов. Кроме того, на основании жирнокислотного состава исходного масла и 2-моноглицеридов можно

вычислить содержание в масле глицеридных групп и отдельных глицеридов определенного состава. Расчет содержания глицеридов типа SSS, SUS, SSU, SUU, USU, UUU (S и U — насыщенная и ненасыщенная кислоты соответственно) производят по следующим формулам [21]:

$$\begin{aligned} \text{SSS} &= \frac{bg}{100}, & \text{SUS} &= \frac{(100-b)g}{100}, \\ \text{USU} &= \frac{bd}{100}, & \text{UUU} &= \frac{(100-b)d}{100}, \\ \text{USS} &= \frac{be}{100}, & \text{UUS} &= \frac{(100-b)e}{100}, \end{aligned}$$

где b — содержание насыщенных кислот в 2-моноглицеридах в мол. %;

g — содержание насыщенных кислот в 1,3-диглицеридах в мол. % ($g = \frac{(3a-b)^2}{400}$; a — содержание насыщенных кислот в исходном образце в мол. %);

d — содержание ненасыщенных кислот в 1,3-диглицеридах в мол. % ($d = \frac{[200-(3a-b)]^2}{400}$);

e — содержание насыщенной и ненасыщенной кислоты в молекуле 1,3-диглицерида в мол. % ($e = 100 - (g + d)$).

Для определения количества отдельных глицеридов (с учетом изомеров положения) находят содержание жирных кислот в 1,3-диглицеридах в молярных процентах (x) по формуле [22]

$$x = \frac{3h-i}{2},$$

где h и i — содержание данной кислоты в исходном образце и в 2-моноглицеридах соответственно в мол. %.

Затем вычисляют содержание отдельных глицеридов в молярных процентах по следующим формулам:

$$\text{однокислотные AAA} = \frac{A_{1,3}A_2A_{1,3}}{10000},$$

$$\text{двухкислотные AAB} = \frac{(A_{1,3}A_2B_{1,3}) \cdot 2}{10000},$$

$$\text{ABA} = \frac{A_{1,3}B_2A_{1,3}}{10000},$$

$$\text{трехкислотные ABC} = \frac{(A_{1,3}B_2C_{1,3}) \cdot 2}{10000},$$

$$BAC = \frac{(B_{1,3}A_2C_{1,3}) \cdot 2}{10000},$$

$$BCA = \frac{(B_{1,3}C_2A_{1,3}) \cdot 2}{10000},$$

где А, В, С — молярные проценты жирных кислот.

Пример вычисления глицеридного состава хлопкового масла (по данным ВНИИЖа)

В табл. 217 дан жирнокислотный состав хлопкового масла и его глицеридных фракций.

Таблица 217

Жирные кислоты	Жирнокислотный состав масла в мол. %		
	Исходное (данные хроматогра- фического анализа) (h)	2-Моно- глицерид- ная фрак- ция (дан- ные хрома- тографиче- ского ана- лиза) (i)	1,3-Дигли- церидная фракция (вычислено по форму- ле $\frac{3h - i}{2}$)
Миристиновая (М)	0,91	0,24	1,27
Пальмитиновая (П)	21,23	7,35	28,17
Стеариновая (С)	2,59	1,53	3,12
Пальмитолеиновая (ПО)	0,92	0,63	1,05
Олеиновая (О)	19,99	24,82	17,57
Линолевая (Л)	54,36	65,43	48,82

На основании данных табл. 217 находят: $a = 24,73\%$; $b = 9,12\%$; отсюда $g = 10,59\%$; $d = 45,51\%$; $e = 43,90\%$. Затем вычисляют содержание глицеридных групп в %:

$$SSS = \frac{bg}{100} = \frac{9,12 \cdot 10,59}{100} = 0,97;$$

$$USU = \frac{bd}{100} = \frac{9,12 \cdot 45,51}{100} = 4,15;$$

$$USS = \frac{be}{100} = \frac{9,12 \cdot 43,90}{100} = 4,00;$$

$$SUS = \frac{(100 - b)g}{100} = \frac{(100 - 9,12) \cdot 10,59}{100} = 9,62;$$

$$UUU = \frac{(100 - b)d}{100} = \frac{(100 - 9,12) \cdot 45,51}{100} = 41,36;$$

$$UUS = \frac{(100 - b)e}{100} = \frac{(100 - 9,12) \cdot 43,9}{100} = 39,90.$$

Суммируют содержание изомерных глицеридных групп в %:

$$GS_3 = 0,97; \quad GS_2U = (USS + SUS) = 13,62;$$

$$GSU_2 = (USU + UUS) = 44,05; \quad GU_3 = 41,36.$$

Пользуясь данными табл. 217, вычисляют по формулам, приведенным на стр. 957, содержание одноокислотных, двухкислотных и трехкислотных триглицеридов с учетом изомеров положения. Например, одноокислотный глицерид ППП = $\frac{П_{1,3} \cdot П_2 \cdot П_{1,3}}{10000} =$

$$\frac{28,17 \cdot 7,35 \cdot 28,17}{10000} = 0,58\%.$$

Определенный описанным методом состав глицеридов хлопкового масла в молярных процентах приведен в табл. 218 (данные ВНИИЖа).

Таблица 218

Глицериды	Изомеры положения	Сумма изомеров	Глицериды	Изомеры положения	Сумма изомеров
Однокислотные			ООЛ	4,26	
ППП	0,58	—	ОЛО	2,02	6,28
ССС	0,02	—	СЛЛ	1,99	
ООО	0,77	—	ЛСЛ	0,36	2,35
ЛЛЛ	15,60	—	ПЛЛ	18,00	
Двухкислотные			ЛПЛ	1,75	19,75
ССО	0,02		ОЛЛ	11,22	
СОС	0,03	0,05	ЛОЛ	6,87	18,09
СПП	0,03		Трехкислотные		
СПС	0,01	0,04	СПЛ	0,22	
ССЛ	0,05		ПСЛ	0,42	
СЛС	0,06	0,11	ПЛС	1,15	1,79
СПП	0,13		СПО	0,08	
ПСП	0,12	0,25	ПСО	0,15	
ППО	0,72		ПОС	0,44	0,67
ПОП	1,97	2,69	СОЛ	0,76	
ППЛ	2,02		ОСЛ	0,26	
ПЛП	5,19	7,21	ОЛС	0,72	1,74
СОО	0,27		ПОЛ	6,82	
ОСО	0,05	0,32	ОПЛ	1,26	
ПОО	2,46		ОЛП	6,48	14,56
ОПО	0,23	2,69			

Глицериды, включающие миристиновую и пальмитолеиновую кислоты, не вычислялись вследствие незначительного их содержания в хлопковом масле.

Методика определения [23—26]

Навеску масла или жира $2 \pm 0,001$ г помещают в трехгорлую колбу и приливают 10 мл аммонийного буфера (pH = 8,5), 4 мл

22%-ного раствора хлористого кальция и 2 мл желчных солей. К полученной смеси добавляют липазу 8—40% от веса масла в зависимости от активности липазы и желаемой степени гидролиза. Затем реакционную смесь термостатируют при 37° (животные жиры при 41—42°) в течение 1 ч при умеренном перемешивании в непрерывном токе азота; pH среды поддерживают постоянной добавлением концентрированного аммиака. Через 1 ч колбу вынимают из термостата и останавливают липолиз добавлением нескольких капель концентрированной соляной кислоты (до pH=2). Продукты гидролиза экстрагируют диэтиловым эфиром, упаривают раствор до 2—3 мл и переносят на колонку с амберлитом IRA-400.

Смесь три-, ди- и моноглицеридов элюируют из колонки 200 мл диэтилового эфира со скоростью 1 капля в секунду. Затем эфирный раствор смеси глицеридов упаривают до объема 2—3 мл и переносят на колонку с кремневой кислотой (стр. 961) для разделения на группы. Триглицериды элюируют из колонки бензолом (200 мл), диглицериды — смесью (1:9) диэтилового эфира и бензола (200 мл), а моноглицериды — диэтиловым эфиром (200 мл). Жирнокислотный состав выделенных фракций определяют методом газо-жидкостной хроматографии (стр. 282) или хроматографии на бумаге (стр. 237).

Жирные кислоты, образовавшиеся в процессе липолиза, остаются на колонке с амберлитом. В случае необходимости их элюируют 200 мл смеси, состоящей из 95%-ного оптически чистого этилового спирта, 10 н. HCl и свободного от перекисей диэтилового эфира (50:10:75). Элюат промывают до нейтральной реакции, высушивают сульфатом натрия, фильтруют и анализируют с помощью хроматографических методов (стр. 237 и 282).

Однако для вычисления глицеридного состава жира достаточно выделить лишь 2-моноглицеридную фракцию. В этом случае эфирный раствор смеси глицеридов и свободных жирных кислот, полученной в результате ферментатического гидролиза жира, переносят непосредственно на колонку с кремневой кислотой. Жирные кислоты вместе с три- и диглицеридами элюируют смесью (90:10:1) бензола, диэтилового эфира и уксусной кислоты (250 мл), а 2-моноглицериды — диэтиловым эфиром (200 мл).

С помощью хроматографических методов определяют жирнокислотный состав исходного масла и 2-моноглицеридной фракции. Затем вычисляют содержание глицеридных групп и отдельных глицеридов, как описано выше (стр. 958).

Подготовку колонок производят
следующим образом

Колонка с амберлитом. Ионообменную смолу — амберлит JRA-400 (или JR-400) насыщают водой до кашицеобразной консистенции. Затем суспендируют 10 г массы в 1 н. растворе NaOH и вносят ее в колонку (диаметр 12 мм) при открытом кране.

В нижнюю часть колонки помещают слой стеклянной ваты. После того как жидкость стечет и смола уплотнится, кран закрывают. Смолу промывают последовательно дистиллированной водой до нейтральной реакции вытекающей жидкости, оптически чистым 95%-ным этиловым спиртом (три раза по 40 мл) и диэтиловым эфиром (три раза по 30 мл). Промытая смола в колонке приобретает коричневый цвет. Чтобы не образовывались воздушные пузырьки, над смолой все время оставляют 2-сантиметровый слой жидкости. В случае образования воздушных пузырьков их удаляют осторожным помешиванием смолы стеклянной палочкой.

Амберлит можно несколько раз регенерировать и использовать снова. Для этого, не удаляя из колонки, многократно промывают смолу дистиллированной водой, затем 1 н. раствором NaOH до тех пор, пока рН жидкости на входе и выходе из колонки не будет одинаковым. Дальнейшую обработку амберлита проводят, как описано выше.

Колонка с кремневой кислотой. Кремневую кислоту растирают на шаровой мельнице и просеивают через сито, отбирая фракции 100—200 меш. Затем ее кипятят дважды с 10 н. HCl в колбе с обратным водяным холодильником, промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с азотнокислым серебром) и помещают в сушильный шкаф с температурой 50°. Постепенно повышают температуру до 105° и выдерживают кислоту при этой температуре 24 ч. Непосредственно перед работой кремневую кислоту еще раз активируют при 105° в течение 2 ч.

После активации кислоту суспендируют в петролейном эфире (30 г кремневой кислоты в 150 мл петролейного эфира), вносят в колонку (диаметр 20 мм) и уплотняют, как при работе с амберлитом.

Заполненную колонку соединяют при помощи шлифа с воронкой емкостью 250 мл, в пробку которой впаивают полую стеклянную трубку (рис. 352), необходимая для поддержания постоянного давления в системе. Кремневую кислоту в колонке промывают в течение 2 ч петролейным эфиром под давлением азота или другого инертного газа. На этом подготовка колонки заканчивается.

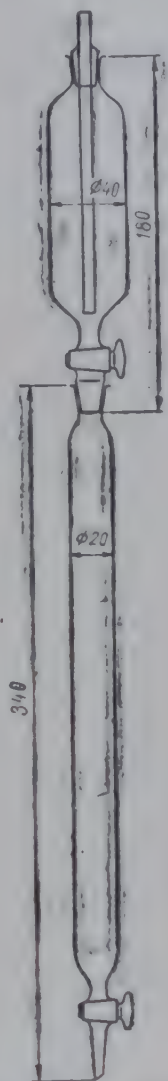


Рис. 352. Колонка для разделения глицеридов

Определение активности липазы [27]

Основной метод.

Вносят в пробирку 0,1 мл смеси аммонийного буфера ($\text{pH} = 8,0-8,5$) с 0,01 М раствором хлористого кальция, 0,2 мл 10%-ной эмульсии масла (оливкового или подсолнечного) в 2%-ном водном растворе желчных солей и 0,02—0,1 мг липазы. Реакционную смесь перемешивают и помещают в термостат при 37° на 10 мин. Липолиз останавливают прибавлением 0,6 мл этилового спирта и 0,1 мл 3 н. раствора H_2SO_4 . Реакционную смесь переносят в делительную воронку и дважды экстрагируют петролейным эфиром (5 мл; темп. кип. $40-70^\circ$). Объединенную эфирную вытяжку промывают подкисленным этиловым спиртом два—три раза по 1 мл.

Выделившиеся жирные кислоты экстрагируют водно-спиртовым раствором щелочи (2 н. 1 мл). Щелочную вытяжку переносят в пикнометр емкостью 3 мл, доливают до метки водно-спиртовым раствором щелочи и отбирают пипеткой по 0,2—1,0 мл в пробирки из термостойкого стекла (20×200 мм). Экстракт упаривают досуха при $125 \pm 10^\circ$ и приливают точно 3 мл хромовой смеси. Пробирки прикрывают стеклянными колпачками и нагревают содержимое их на кипящей водяной бане в течение часа. Затем пробирки охлаждают и содержимое переносят с помощью 50 мл холодной дистиллированной воды в колбы емкостью 200 мл. Прибавляют 2 мл 10%-ного раствора КJ, оставляют в темноте на 10 мин и титруют 0,005 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 0,5%-ного раствора крахмала. В качестве контроля используют пробу, не подвергнутую гидролизу.

Активность липазы (x) выражают в миллиграммах олеиновой кислоты и рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V - V_1}{60},$$

где V — количество миллилитров 0,005 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_1 — количество миллилитров 0,005 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование основной пробы.

Можно выражать активность липазы в микромолях олеиновой кислоты. В этом случае пользуются следующими формулами:

$$x_1 = x \cdot 3,55 \text{ или } x_1 = \frac{V - V_1}{17}.$$

Ускоренный метод [28]

0,15 г препарата липазы растворяют в 5 мл дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 10 мл фосфатного буфера ($\text{pH} = 5,2-5,4$), 10 мл дистиллированной воды и 1 мл рафинированного подсолнечного масла (pH реакционной среды $5,8-6,0$). Смесь термостатируют в течение 1 ч при температуре 30° при перемешивании с помощью механического встряхи-

вателя (см. т. 2, рис. 50) или механической мешалки. Затем к реакционной смеси прибавляют 10 мл диэтилового эфира и 20 мл 96%-ного этилового спирта и титруют 0,1 н. раствором КОН в присутствии тимолфталейна (10 капель) до появления голубой окраски. Одновременно ставят контрольную пробу (без препарата фермента), которую титруют сразу же без липолиза после добавления диэтилового эфира и спирта.

За единицу липолитической активности принимают количество фермента, способное гидролизовать подсолнечное масло с образованием свободных жирных кислот, на нейтрализацию которых расходуется 1 мл 0,1 н. раствора КОН (т. е. единица активности соответствует 1 мл 0,1 н. раствора КОН).

Липолитическую активность (х) выражают в миллилитрах 0,1 н. раствора КОН и рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)VKt}{Pb},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН, пошедшее на титрование основной пробы;

V_2 — количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V — общее количество миллилитров реакционной смеси (26 мл);

K — поправка к титру 0,1 н. раствора КОН;

t — время липолиза в ч;

P — количество препарата фермента в 1 мл раствора;

b — объем ферментного раствора в реакционной смеси (5 мл).

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 26 \cdot 1K}{0,03 \cdot 5} = (V_1 - V_2) \cdot 173,3 K.$$

Пример расчета:

На титрование 5 мл пробы, содержащей 0,15 г препарата липазы, пошло 11,4 мл 0,1 н. раствора КОН, а на титрование 5 мл контрольной пробы — 9,0 мл 0,1 н. раствора КОН. $K_{0,1 \text{ н. КОН}} = 1,02$.

Липолитическая активность взятого препарата липазы (х) составляет

$x = (11,4 - 9,0) \cdot 173,3 \cdot 1,02 = 124,3$ ед/г препарата (или соответственно количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН).

Установлено, что при полном гидролизе 1 г подсолнечного масла требуется на нейтрализацию выделившихся жирных кислот 33,04 мл 0,1 н. раствора КОН. Отсюда 1 г взятого препарата фермента способен полностью прогидролизовать подсолнечное масло в количестве $\frac{424,3}{33,04 \cdot 0,92} = 13,96$ г (0,92 — плотность подсолнечного масла).

Приготовление реактивов

Аммонийный буфер (pH = 8,0–8,5). Смешивают 0,1 н. растворы хлорида аммония и гидроокиси аммония в соотношении 90,45 : 9,55.

Желчные соли — 25%-ный водный раствор холата, гликохолата, дезоксихолата калия или натрия.

Подкисленный этиловый спирт — 0,02 н. раствор H_2SO_4 в 30%-ном спирте.

Водно-спиртовой раствор щелочи в этиловом спирте — 0,05 н. раствор КОН в 40%-ном спирте.

Хромовая смесь — растворяют 1 мг $K_2Cr_2O_7$ в 1 мл концентрированной H_2SO_4 .

Фосфатный буфер — (pH = 5,2—5,4):

раствор А — 9,078 г KH_2PO_4 растворяют в 1 л дистиллированной воды;

раствор Б — 11,876 г Na_2HPO_4 растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Смешивают 42,5 мл раствора А с 57,5 мл раствора Б.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hilditch T. P., Lea C. H. J. Amer. Chem. Ind., 1927, 3106.
2. Hilditch T. P., Williams P. N. The Chemical Constitution of Natural Fats, London, 1964.
3. Longenecker H. B. Chem. Rev., 29, 1941, 201.
4. Norris F. A. a. Metill E. F. Oil a. Soap, 23, 1946, 289.
5. Norris F. A. a. Metill E. F. J. Amer. Oil Chem. Soc., 24, 1947, 274.
6. Kartha A. R. S. J. Amer. Oil Chem. Soc., 30, 1953, № 7, 280.
7. Kartha A. R. S. J. Amer. Oil Chem. Soc., 30, 1953, № 8, 326.
8. Kartha A. R. S. J. Amer. Oil Chem. Soc., 31, 1954, № 3, 85.
9. Kartha A. R. S. J. Amer. Oil Chem. Soc., 39, 1962, № 12, 272.
10. Маркман А. Л. Тр. Ташкентск. политехн. ин-та, вып. 22, 1963, стр. 249.
11. Coffey C. A. a. Spannuth H. P. Oil a. Soap, 1940, 17, 216.
12. Артамонов П. А. Переэтерификация жиров, М., Цинтипищепром, 1962.
13. Якубов М. К. Масл.-жир. пром-сть, 1956, № 1, стр. 14.
14. Тютюнишников Б. Н. Химия жиров, М., «Пищевая промышленность», 1964, стр. 598.
15. Clement G. J. Physiol, 56, 1964, № 1, 111—192.
16. Mattson T. H. [and al.]. J. Nutr. 48, 1952, 335.
17. Mattson T. H. a. Beck L. W. J. Biol. Chem., 214, 1955, 115.
18. Borgström B. Acta Chem. Scand. 7, 1953, 557.
19. Булацкий Н. П., Левицкий А. П. Укр. биохим. журнал т. 34, 1962 № 5, 924.
20. Левицкий А. П. Биохимия, 30, 1965, вып. 1, 45.
21. Wander Wal R. J. J. Amer. Oil Chem. Soc., 37, 1960, 18.
22. Kaufmann H. P., Wessels H. Das B. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 64, 1962, 723.
23. Rutkowski A., Grynberg H. und Szczepanska H. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 66, 1964, 1017.
24. Desnuelle P., Savary P. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 61, 1959, 10, 871.
25. Savary P. et Desnuelle P. Société de la Chimique de France, 21, 1954, № 7—8, 936.
26. Quinlin P. and Weiser H. J. J. Amer. Oil Chem. Soc., 35, 1958, № 7, 325.
27. Булацкий Н. П., Левицкий А. П. Вопросы медицинской химии, 1963, № 9, 426.
28. Войнарская В. В. Тр. Всес. н.-и. ин-та ферментной и спиртовой пром-сти, вып. 16, Изд. «Пищевая пром-сть», М., 1965, стр. 64—68.

ЧАСТЬ ПЯТАЯ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ ЖИРОВ И МАСЕЛ,
СТОЙКОСТИ ИХ К ОКИСЛЕНИЮ
И СОДЕРЖАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ
АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ

1. ОКИСЛЕНИЕ ЖИРОВ И МАСЕЛ АТМОСФЕРНЫМ КИСЛОРОДОМ (САМООКИСЛЕНИЕ) И ТОРМОЖЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Жиры, как и другие пищевые продукты, должны обладать высокой питательностью (пищевой полноценностью), иметь соответствующие реологические свойства (в зависимости от назначения), высокие органолептические показатели и достаточную стойкость при хранении и кулинарной обработке [1].

Окисление жиров атмосферным кислородом (самоокисление) и окислительная полимеризация их при гидротермической обработке приводят к значительному ухудшению пищевой полноценности жира, так как многие продукты окисления в соответствующих дозировках угнетают рост и развитие молодых организмов, вызывают заболевания и другие патологические явления [2, 3, 4, 5, 16].

В результате действия кислорода воздуха на жиры происходит накопление различных продуктов окисления, многие из которых ухудшают органолептические (вкус, запах) и реологические свойства. Жиры, в которых начались уже окислительные процессы, имеют пониженную стойкость при дальнейшем хранении и при кулинарной обработке. Некоторые продукты окисления, кроме того, затрудняют переработку масел, применяемую для получения различных видов пищевых и даже технических продуктов.

В силу указанных причин сохранение жиров в нативном (неокисленном) состоянии и контроль за степенью окисленности жиров являются важнейшими задачами.

В основе современных представлений о механизме окисления жиров лежит перекисная теория Баха-Энглера [6, 7, 8] и теория цепных реакций Семенова [9, 10]. Согласно перекисной теории [6, 11, 12], первоначальными продуктами окисления жиров являются неустойчивые перекисные соединения различных типов, способные при распаде образовывать ряд более стабильных продуктов окисления.

Цепной свободнорадикальный механизм окисления включает в себя несколько стадий элементарных реакций: зарождение, продолжение, разветвление и обрыв цепей [13, 14, 16].

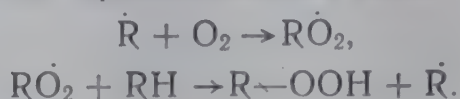
Зарождение цепей — стадия цепного процесса, приводящая к образованию свободных радикалов из валентнонасыщенных молекул.

В начальный период окисления исходное вещество медленно реагирует с кислородом:



Продолжение цепей — элементарная стадия цепной реакции, протекающая с сохранением свободной валентности и приводящая к расходованию исходных веществ и образованию новых продуктов.

Образовавшийся свободный радикал $\dot{R}$ присоединяет молекулу кислорода и превращается в перекисный радикал $RO_2\dot{}$, который стабилизируется путем отрыва атома водорода от молекулы исходного вещества. В результате образуются гидроперекись $R-OOH$ и радикал $\dot{R}$, продолжающий цепь:



Разветвление цепей — элементарная стадия цепного процесса, в котором из одного активного центра образуется несколько активных центров.

С развитием процесса окисления число свободных радикалов в системе увеличивается. Это связано с тем, что молекулы накопившейся гидроперекиси медленно распадаются на радикалы:



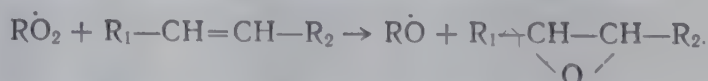
Таким образом, гидроперекись является продуктом окисления, разветвляющим цепь.

Вырожденное разветвление цепей может осуществляться и путем взаимодействия гидроперекиси с исходным веществом.



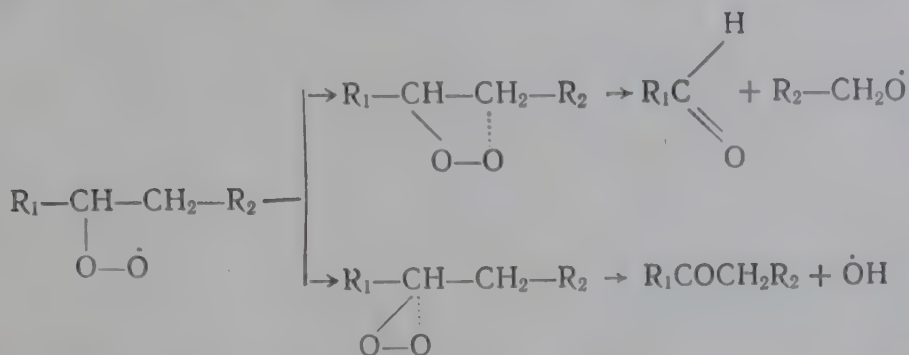
В результате наряду со свободным радикалом могут образовываться спирты и продукты дальнейшего их окисления, а в случае ненасыщенных соединений также и эпокиси. Однако это не единственный путь образования эпокисей.

Предполагают [13], что в начальный период окисления в некоторых случаях эпокиси образуются параллельно с гидроперекисями и являются, по-видимому, результатом взаимодействия перекисного радикала с ненасыщенными соединениями:



Перекисные радикалы $RO_2\dot{O}$ взаимодействуют не только с исходным окисляющимся веществом, но и со стабильными молеку-

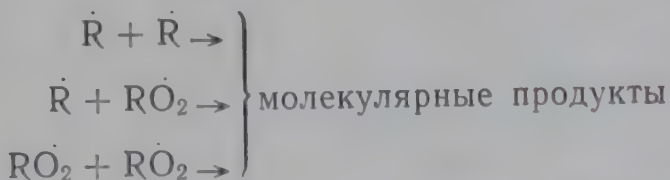
лами образовавшихся при окислении гидроперекисей и спиртов. В определенных условиях перекисные радикалы $\dot{R}O_2$ подвергаются изомеризации, при которой свободная валентность атома кислорода переходит к одному из соседних атомов углерода или к атому водорода. Изомеризация радикала сопровождается разрывом C—C или C—H-связей.



В результате образуются стабильные карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) и способные продолжать окисление кислородсодержащие радикалы.

Обрыв цепей — стадия цепного процесса, приводящая к исчезновению свободной валентности.

Свободные радикалы $\dot{R}$ и $\dot{R}O_2$ активны и быстро исчезают по реакциям:



Наиболее подробно изучена рекомбинация перекисных радикалов $\dot{R}O_2$. Установлено, что продуктами рекомбинации являются, как правило, спирт, кетон и молекулярный кислород. Другие реакции обрыва цепи обычно приводят к образованию полимерных продуктов.

Таким образом, окисление веществ молекулярным кислородом приводит к образованию многочисленных промежуточных и конечных кислородсодержащих соединений. Причем, образованию первичных молекулярных продуктов — гидроперекисей предшествует образование перекисных радикалов.

Обрыв цепей может быть линейным и квадратичным. Линейный происходит тогда, когда скорость его пропорциональна концентрации свободных радикалов. При квадратичном скорость обрыва цепей пропорциональна произведению концентрации двух свободных радикалов или квадрату концентрации одного из свободных радикалов [14].

Скорость окисления определяется скоростями описанных выше элементарных реакций. Зависимость между скоростью окисления

и константами скоростей элементарных реакций выражается следующим соотношением [16]:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = R_1^{1/2} \left(\frac{K_3}{\sqrt{K_6}} \right) [RH] \frac{K_2 \sqrt{K_6} [O_2]}{K_3 \sqrt{K_4} [RH] + K_2 \sqrt{K_6} [O_2] + \sqrt{K_4 K_6} R_1},$$

где K — константы скоростей элементарных реакций:

- 1) $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2$ (K_2); 2) $RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + \dot{R}$ (K_3);
3) $\dot{R} + \dot{R} \rightarrow R-R$ (K_4); 4) $RO_2 + RO_2 \rightarrow$ неактивные продукты (K_6).

Цепные реакции имеют ряд характерных кинетических особенностей [6, 13, 14]:

1. Скорость неразветвленной цепной реакции значительно увеличивается в присутствии малых количеств веществ, способных образовывать свободные радикалы, например металлов переменной валентности.

2. Скорость неразветвленной цепной реакции увеличивается при воздействии на систему света и ионизирующих излучений, способствующих возникновению свободных радикалов.

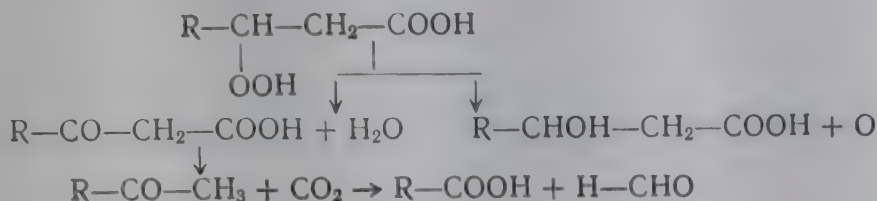
3. Характерной особенностью разветвленных цепных реакций является наличие двух резко различающихся режимов протекания процесса. В случае преобладания скорости обрыва над скоростью разветвления цепей наблюдается стационарный режим процесса, при котором его скорость очень мала. В случае преобладания скорости разветвления над скоростью обрыва цепей развивается нестационарный автоускоряющийся процесс, который может закончиться воспламенением реакционной смеси. Переход от стационарного к нестационарному процессу может быть вызван изменением давления, температуры, состава смеси, размером реакционного сосуда, состоянием стенок сосуда и поверхности, на которой окисляется вещество.

Переходы от медленной стационарной реакции к быстрому взрывному процессу или наоборот получили в химической кинетике название критических, или предельных, явлений.

4. Скорость цепной реакции может быть резко заторможена добавлением в реакционную смесь очень небольших количеств ряда веществ, получивших название ингибиторов окисления.

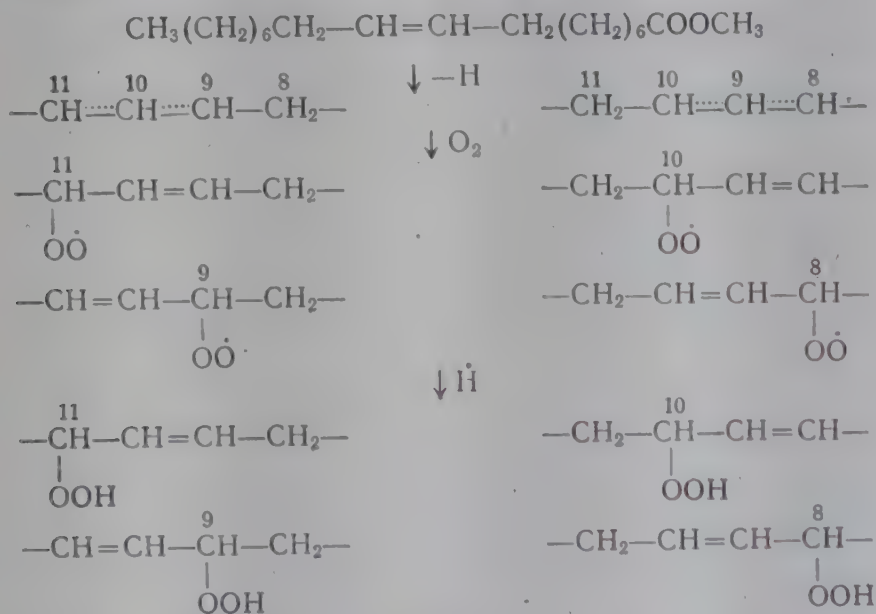
Реакция окисления жиров, являющихся сложными смесями глицеридов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, не может быть описана одним каким-либо стехиометрическим уравнением. Процесс окисления жирных кислот в зависимости от их строения и условий окисления протекает неодинаково [15, 16]. Окисление насыщенных жирных кислот и их эфиров начинается с атаки кислородом α - или β -углеродного атома и сопровождается деструкцией углеродной цепи. В результате образуются кислоты с меньшим числом углеродных атомов, кетоны и другие кислородсодержащие соединения.

При обычной температуре действию кислорода подвергается преимущественно β -углеродный атом. Первичным продуктом реакции является β -гидроперекись, разложение которой протекает по схеме:



Образующиеся альдегиды, кетоны и кислоты склонны к дальнейшему окислению и полимеризации.

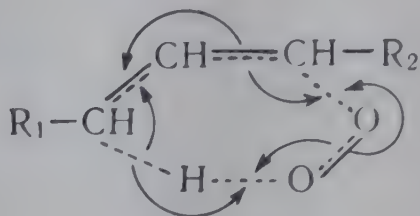
Согласно современным представлениям [17], окисление олеиновой кислоты и ее эфиров в начальной стадии (при обычной температуре) протекает по цепному свободнорадикальному механизму преимущественно по следующей схеме:



Свободные радикалы возникают путем отрыва протона от 8-го или 11-го углеродных атомов молекулы, находящихся в α -положении по отношению к двойной связи. Молекулы кислорода присоединяются к тем углеродным атомам радикала, которые обладают наибольшей электронной плотностью. Образовавшиеся перекисные радикалы стабилизируются протонами, источниками которых являются молекулы исходного олеата, и превращаются в гидроперекиси. Таким образом, первичный продукт окисления олеата представляет собой смесь четырех изомерных α , β -непредельных гидроперекисей с гидроперекисными группами у 8, 9, 10 или 11-го углеродного атома.

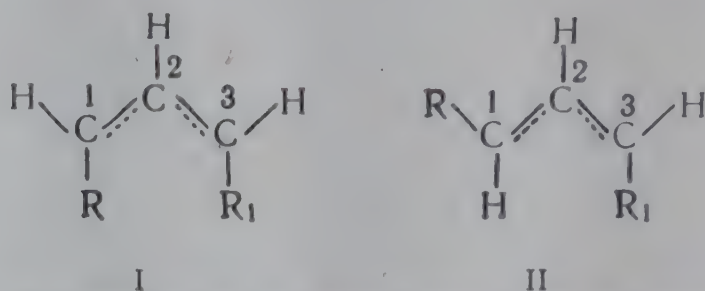
Однако 8- и 11-гидроперекиси образуются в преобладающих количествах. Для объяснения этого факта предложена гипо-

теза [18], по которой окисление олеата в мягких условиях протекает через промежуточное состояние — шестичленный цикл, воз-



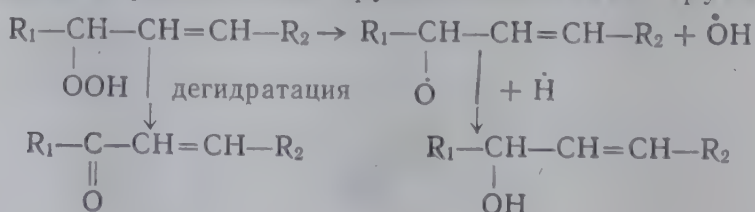
никающий в результате одновременной атаки кислородом двойной связи и α -метиленовой группы. Продуктами реакции, протекающей по этому механизму, являются 8- и 11-гидроперекиси.

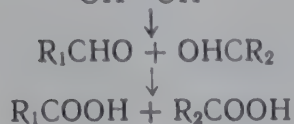
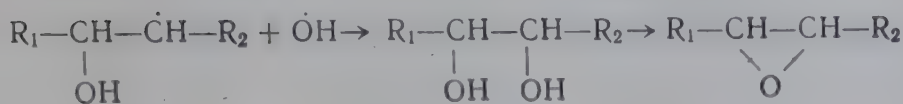
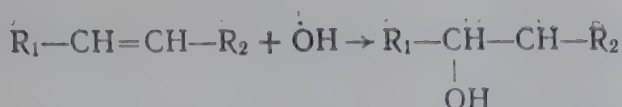
С помощью ИК-спектроскопии (стр. 442) установлено, что около 90% образующихся гидроперекисей имеют транс-конфигурацию двойной связи. Среди возможных механизмов изомеризации наиболее вероятным является следующий [17]. Свободный радикал имеет, по-видимому, плоскостное строение и может существовать в двух изомерных формах (I и II):



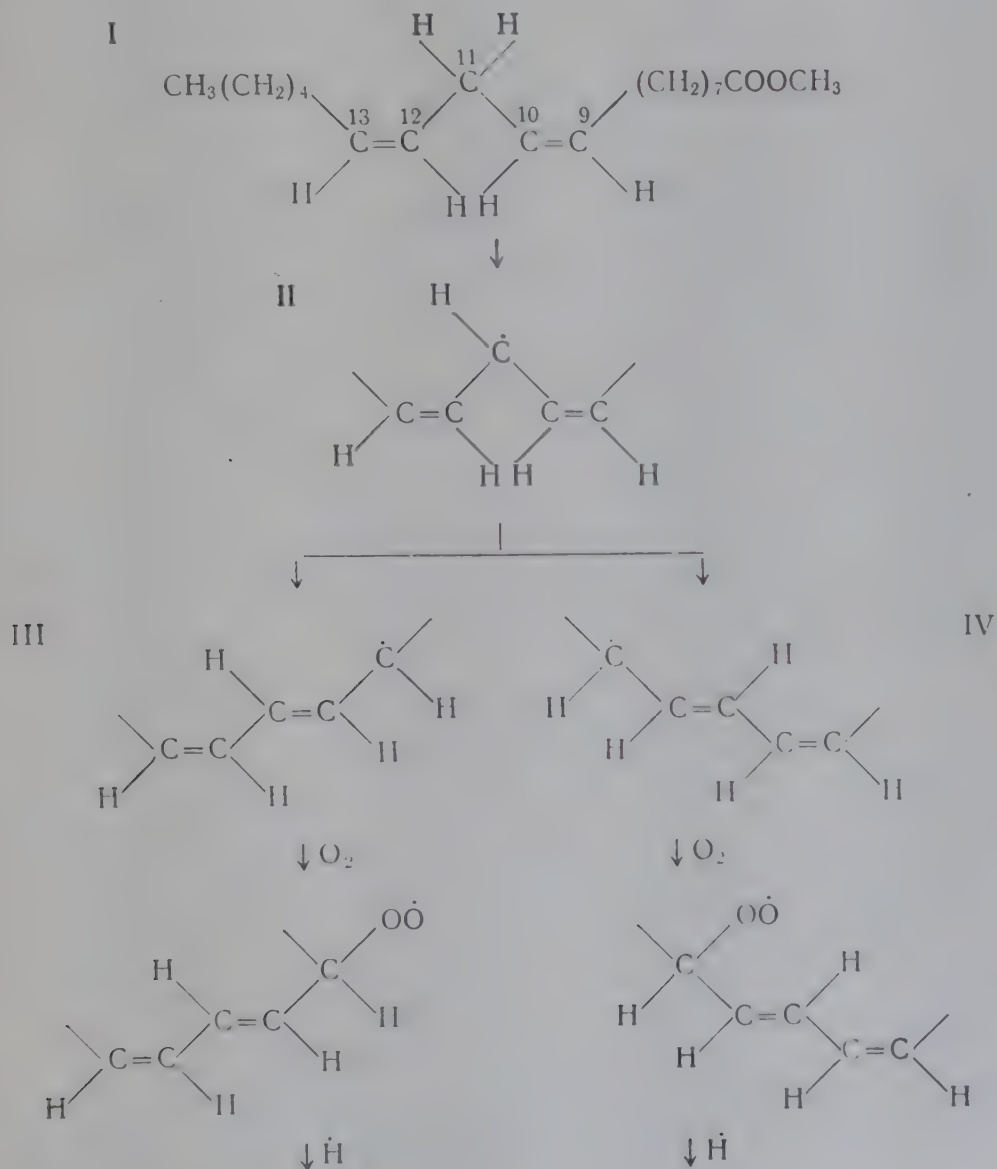
Источником цис-изомеров гидроперекисей является в основном структура I. По всей вероятности, большинство радикалов имеет структуру II, а действию кислорода подвергается главным образом C_3 -атом. Тогда преимущественным продуктом реакции будут транс-гидроперекиси.

На более поздних стадиях, при повышенных температурах и в присутствии катализаторов окисление олеата протекает, вероятно, по другим механизмам, включающим действие на двойную связь свободного радикала гидроксила $\dot{\text{O}}\text{H}$, возникающего при разложении гидроперекиси. В результате образуется сложная смесь кислородсодержащих соединений с различным числом углеродных атомов и различными функциональными группами:

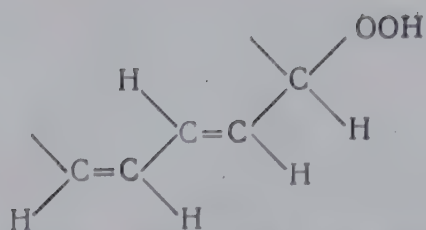




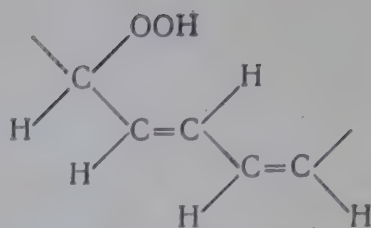
Полиненасыщенные жирные кислоты, линолевая и линоленовая, содержащие изолированные двойные связи, и их эфиры очень чувствительны к действию кислорода. При температуре, близкой к нулю, окисление таких соединений протекает по следующей схеме [17]:



V

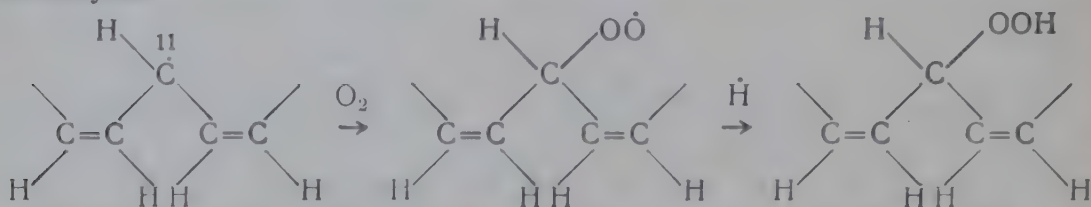


VI

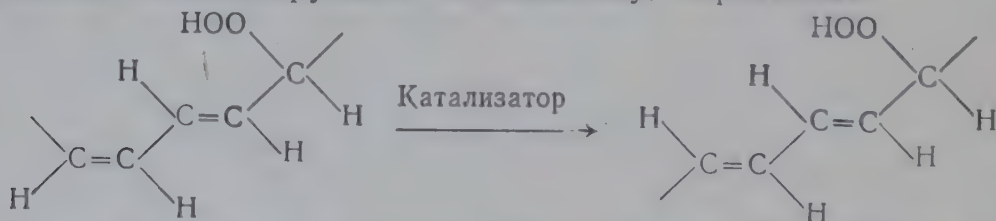


В случае линолеата свободный радикал (II) возникает в результате отрыва протона от 11-го углеродного атома молекулы и может принимать сопряженные формы (III и IV), которые стабилизируются образованием гидроперекисных групп у 9-го или 13-го углеродного атома (V и VI).

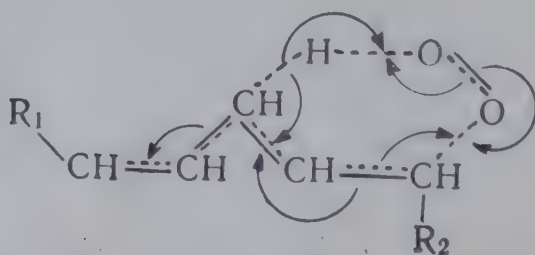
Свободнорадикальный механизм окисления линолеата не исключает возможности атаки кислородом 11-го углеродного атома молекулы:



Поэтому в продуктах окисления могут присутствовать три изомерные гидроперекиси с различной конфигурацией сопряженных и изолированных двойных связей [19]. Степень сопряжения двойных связей в продуктах окисления, рассчитанная по коэффициенту поглощения при 233 мμ, составляет обычно около 70%. Следовательно, около $\frac{2}{3}$ гидроперекисей имеют сопряженные двойные связи. Что касается конфигурации этих связей, то линолеат, окисленный в мягких условиях, содержит главным образом гидроперекиси с цис-транс-сопряженными двойными связями. Транс-транс-сопряженные гидроперекиси являются вторичными продуктами и образуются путем изомеризации цис-транс-сопряженных гидроперекисей, катализируемой, по-видимому, перекисями:



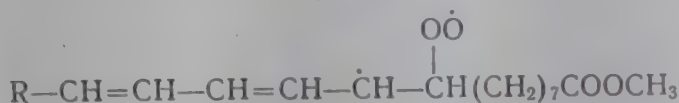
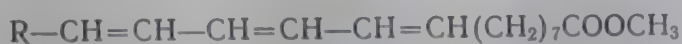
Другой механизм окисления линолеата [18], включающий в качестве промежуточного состояния шестичленный цикл, является



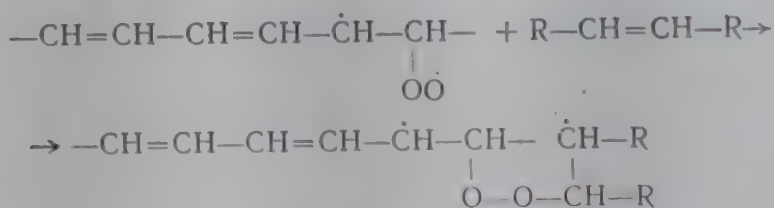
приемлемым, по всей вероятности, только для начального периода окисления. Кроме того, он не дает возможности объяснить возникновение 11-го изомера гидроперекиси линолеата.

Образующиеся при окислении линолеата и линолената гидроперекиси очень лабильны и легко превращаются в различные кислородсодержащие соединения по приведенным выше схемам реакций. Наличие двойных связей способствует, с одной стороны, появлению низкомолекулярных летучих продуктов, а с другой — образованию полимеров.

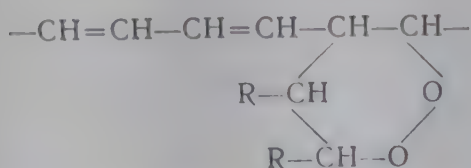
Окисление полиненасыщенных жирных кислот с сопряженными двойными связями приводит к образованию главным образом полимерных продуктов и протекает, вероятно, через стадию возникновения дирадикалов по следующему механизму [17]:



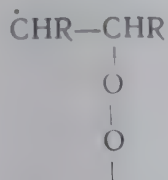
Дирадикал реагирует далее с другой ненасыщенной молекулой:



Димерный дирадикал может изомеризоваться в циклическую перекись



либо вновь присоединять кислород и олефин, т. е. давать полимерную цепь, в которой повторяющимся звеном является



Приведенный реакционный механизм не является универсальным и не объясняет многих явлений, сопровождающих окисление сопряженных полиеновых соединений.

Скорость окисления жиров определяется: 1) строением радикалов жирных кислот, входящих в состав глицеридов; 2) температурными условиями процесса; 3) присутствием в жирах катализаторов окисления; 4) присутствием в жирах ингибиторов окисления; 5) действием света и радиации.

Влияние строения радикалов жирных кислот глицеридов на скорость окисления. Насыщенные кислоты окисляются медленнее ненасыщенных. Скорость окисления ненасыщенных кислот и их эфиров возрастает с увеличением в них числа двойных связей (рис. 353) [1].

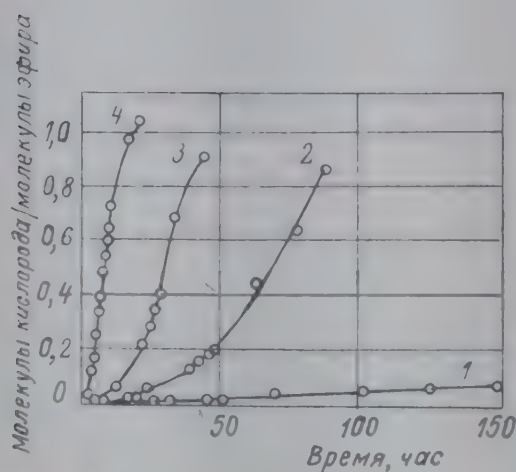


Рис. 353. Сопоставление скорости окисления эфиров жирных кислот разной степени ненасыщенности при 37° [17]. Этиловые эфиры: 1 — олеиновой кислоты; 2 — линолевой; 3 — линоленовой; 4 — метиловый эфир арахидоновой кислоты

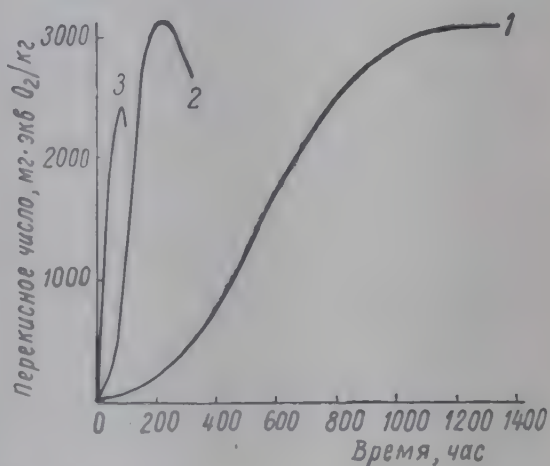


Рис. 354. Влияние температуры на окисление метиловых эфиров жирных кислот соевого масла [57]:
1 — 15°; 2 — 35°; 3 — 75°

По некоторым данным [20], при 100° скорость поглощения кислорода метилстеаратом, метилолеатом, метиллинолеатом и метиллиноленатом определяется следующим соотношением 1:11:114:179. Очень активными по отношению к действию кислорода являются кислоты с сопряженными двойными связями [21]. Цис-форма кислот окисляется значительно легче, чем транс-форма [21, 22]. Поэтому следует ожидать избирательного окисления жирнокислотных остатков при действии кислорода на смешанные глицериды.

Влияние температуры на скорость окисления. Скорость окисления жиров возрастает с увеличением температуры (рис. 354). В большинстве случаев скорость их окисления, как и скорость других химических реакций, увеличивается в два-три раза при увеличении температуры на каждые 10°.

Зависимость скорости окисления многих видов жиров в жидкофазном состоянии от температуры подчиняется известному уравнению Аррениуса [6]

$$W = W_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где W_0 — постоянная величина, не зависящая от температуры;

E — энергия активации процесса;

R — газовая постоянная (1,985 ккал/моль·град Кельвина);

T — абсолютная температура.

В этом уравнении зависимость скорости окисления от температуры характеризуется константой энергии активации процесса (E), которая является вполне определенной величиной для каждой реакции. Однако окисление жиров, как было показано выше, может проходить в различных направлениях в зависимости от их жирнокислотного состава и условий окисления. Поэтому нельзя утверждать, что величина E в уравнении Аррениуса будет одинаковой для различных видов жиров и разных условий окисления. Зависимость скорости окисления жиров от температуры должна устанавливаться экспериментальным путем для каждого вида жира. Важным фактором, осложняющим перенесение результатов испытания при высоких температурах на низкие температуры, является также изменение агрегатного состояния жиров, т. е. переход их из жидкого состояния в твердое. Имеется указание [10] на возможность прохождения реакции свободных радикалов в твердых телах (где диффузия идет очень медленно) «эстафетным путем», т. е. путем передачи свободной валентности от одной молекулы вещества к другой. В этом случае скорость перемещения свободной валентности при некоторых значениях энергии активации может быть значительно больше скорости перемещения радикала в жидкой фазе в результате диффузии [10].

Влияние катализаторов на скорость окисления. К числу катализаторов окисления жиров относятся металлы переменной валентности и биологические инициаторы окисления. Присутствие некоторых металлов даже в очень небольших количествах может в значительной степени ускорять окислительную порчу жиров [6, 23]. По данным некоторых авторов [24], металлы могут быть расположены в порядке убывающей каталитической активности: свинец > медь > латунь > олово > цинк > железо > алюминий > нержавеющая сталь > серебро.

Влияние следов четырех металлов на стойкость к окислению пищевых жиров и масел показано в табл. 219 [23].

Из приведенных данных видно, что присутствие в жирах 0,05—0,20 мг/кг меди снижает стойкость масла к окислению на 20—50%. На такую же величину снижает стойкость масла к окислению 0,20—1,00 мг/кг железа и 0,35—1,60 мг/кг марганца. Следует, однако, иметь в виду, что влияние металлов на окисление жиров определяется не только общим содержанием и их ката-

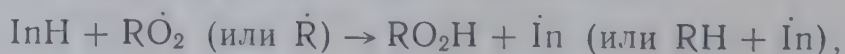
Наименование металла	Количество металла (в мг/кг), снижающее устойчивость масла	
	до 20%	до 50%
Медь	0,05	0,20
Железо	0,20	1,00
Марганец	0,35	1,60
Никель	2,10	4,50

литической активностью, как таковых, но и строением находящихся в жирах металлоорганических соединений. Показано [25], что наиболее активная форма металлических образований выводится из хлопкового масла в процессе низкотемпературного фракционирования. В результате этого стойкость к гидротермическим воздействиям жидкой фракции хлопкового масла возрастает (при значительном еще содержании в нем металлов) по сравнению со стойкостью исходного рафинированного масла, несмотря на увеличение общей ненасыщенности жидкой фракции (в изученном случае йодное число исходного масла составило 111—114, а жидкой фракции 115—119).

Таким образом, активная форма следов металлов в жирах может в сильной степени воздействовать на устойчивость жиров и масел к окислению и перекрывать в некоторых случаях не только влияние общей ненасыщенности жирнокислотных остатков глицерида, но и естественных ингибиторов окисления.

К числу биологических инициаторов окисления жиров относят некоторые вещества, присутствующие в растительных и животных тканях, например хлорофилл и липоксидазу. Активность таких инициаторов окисления зависит от многих факторов (стр. 53 и 126).

Влияние ингибиторов на скорость окисления. Ингибиторы окисления (или антиокислители) являются веществами, уже небольшое количество которых препятствует или задерживает окисление жиров. Было предложено несколько теорий, объясняющих ингибирующее действие некоторых веществ при окислении жиров. Однако общепризнанным в настоящее время считается рассмотрение этого вопроса с точки зрения цепного свободно-радикального механизма. Согласно этой теории действие ингибиторов окисления связано с возникновением менее активного радикала, который не вступает в реакцию с молекулой исходного окисляющегося вещества и исчезает в результате рекомбинации, не восстанавливая активного центра цепи [6]:



где $\dot{\text{In}}$ — неактивный радикал.

Радикал антиокислителя $\dot{\text{In}}$, неспособный к продолжению цепной реакции, погибает, образуя стабильные продукты двумя путями:

а) димеризацией



б) взаимодействием со вторым радикалом цепи



Иногда механизм действия антиокислителя представляют следующим образом [16]:



начальная атака



дисмутация



вторичная атака

Эффективность антиокислителя обусловливается скоростью взаимодействия его с радикалом цепи, устойчивостью антиокислителя к непосредственному действию кислорода и скоростью реакции радикала антиокислителя $\dot{\text{In}}$ с исходным окисляющимся веществом с образованием радикала $\dot{\text{R}}$. Сильно тормозящее действие антиокислителя имеет место в том случае, когда активность радикала антиокислителя значительно ниже активности радикала RO_2 , ведущего цепь окисления [6]. Таким образом, в конечном счете эффективность антиокислителя определяется соотношением скоростей этих трех конкурирующих реакций, в результате которых происходит замена активных радикалов RO_2 на малоактивный радикал In . Ингибирующей активностью обладают многие природные вещества, содержащиеся в растительных маслах и жирах, и вещества, образующиеся при переработке масличных семян под влиянием влаготепловых воздействий.

Природными антиокислителями являются: токоферолы (стр. 60), сезамол (стр. 73), фосфатиды (стр. 30), госсипол и некоторые его производные (стр. 74) и ряд других веществ. К числу антиокислителей, образующихся при переработке масличных семян, иногда относят меланондиновые соединения (стр. 103), госсифосфатиды (стр. 87), меланофосфатиды (стр. 42) и другие вещества.

К настоящему времени испытано и предложено большое количество весьма эффективных синтетических ингибиторов окисления жиров [6, 26]. В Советском Союзе получили распространение фенольные ингибиторы окисления: пропил-, октил- и додецилгаллаты, бутилоксанизол, бутилокситолуол и др. (стр. 1023).

Некоторые вещества могут усиливать ингибирующее действие антиокислителя. Такие вещества получили название синергистов. Полагают [16], что роль синергистов сводится к подавлению катализа разложения гидроперекиси антиокислителем, вследствие чего предотвращается дополнительное образование цепи. К синергистам относят чаще всего вещества, которые сами совсем не обладают антиокислительными свойствами или являются очень слабыми антиокислителями. К их числу принадлежат некоторые неорганические и органические кислоты (фосфорная, аскорбиновая, лимонная и др.). Синергитическое действие этих соединений обычно объясняют тем, что они могут выступать как доноры водорода, восстанавливая окисленную форму самого ингибитора окисления [27—33].

Влияние света и проникающих излучений на окисление. Окисление жиров стимулируется и ускоряется различными типами излучений. Ускоряющее действие на самоокисление жиров оказывают инфракрасное, видимое и ультрафиолетовое излучения, причем наиболее эффективно действует ультрафиолетовый свет [16]. Фотоокисление является автокаталитическим процессом, так как продукты реакции более сильно поглощают свет, чем исходные вещества и их катализ приводит к дополнительному образованию цепей [16]. Фотоокисление видоизменяется в присутствии хлорофилла в маслах [34, 35]. Энергия видимого света, поглощенная хлорофиллом, передается окисляемому веществу, активируя его до энергетического уровня, достаточного для атаки.

Воздействие ионизирующей радиации на вещество приводит к реакциям, в результате которых появляются быстрые частицы (рассеянные электроны и положительные ионы), передающие свою энергию окружающим молекулам [36]. При этом образуются свободные радикалы, молекулярные ионы и возмущенные молекулы. Эффект воздействия радиации зависит от ее характера и условий облучения. При действии γ -излучений на животные жиры происходит накопление перекисей, карбонильных соединений и свободных жирных кислот [37—39]. Интенсивность образования этих продуктов возрастает при облучении жиров в присутствии кислорода. В растительных маслах действие γ -радиации вызывает менее значительные изменения [36]. Из всех компонентов подсолнечного масла наименее стойкими к воздействию γ -радиации являются фосфатиды и неомыляемые вещества. При облучении фосфатидов подсолнечного масла появляется посторонний резкий запах, снижается их растворимость в гептане и увеличивается растворимость в горячей воде с образованием пены [36].

Интенсивность окисления жиров при действии γ -радиации зависит в большой степени от температурных условий. Облучение жироводных эмульсий приводит к образованию очень активных радикалов OH и H , стимулирующих окислительно-восстанови-

тельные процессы. Характерной особенностью действия γ -излучений является изменение запаха и цвета масел [36]. При этом наиболее легко разрушаются пигменты группы хлорофилла, что приводит к обесцвечиванию зеленых масел (стр. 55).

Скорость окисления жиров пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования, т. е. в данном случае скорости образования перекисных соединений [40]. Поэтому высококачественные пищевые жиры должны находиться в стадии предперекисного латентного периода, а не только в стадии ингибированного окисления [1, 41], как это имеет место в некоторых случаях на практике (рис. 355). Однако промышленное получение таких идеальных жиров является весьма трудной задачей, так как окисление жиров может происходить при хранении масличных семян и других жиродержащих материалов, при извлечении из них жиров, при переработке и хранении, если не предпринимаются специальные предохранительные меры [41]. Жиры в нативном состоянии могут быть, очевидно, доведены до потребителя лишь при осуществлении комплекса мероприятий, обеспечивающих их защиту от окисления на всех указанных стадиях производства.

Было показано [41—44], что при переработке масличных семян пресовым и экстракционным способами могут развиваться интенсивные окислительные процессы с накоплением термолабильных первичных гидроперекисных соединений и термостабильных (в данных условиях) вторичных продуктов окисления, среди которых найдены оксикислоты, эпокиси, сополимерные вещества, альдегиды и кетоны [41, 45].

Окисление масла в процессе производства растительных масел не укладывается в рамки обычной общепринятой схемы окислительных процессов (см. рис. 355), предусматривающей постепенное разрушение ингибиторов в течение индукционного периода, сопровождаемое ростом перекисных чисел [45].

Эта общая схема в производстве растительных масел усложняется тем, что природные ингибиторы (госсинол при переработке хлопковых масел, токоферолы и фосфатиды) переходят в масло в необходимых количествах только на определенных стадиях технологического процесса, после того как окисление масла уже

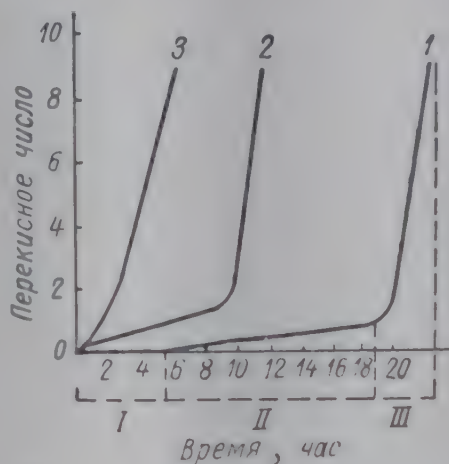


Рис. 355. Кинетика окисления различных подсолнечных масел при 80°С:

1 — масло «идеальное»; 2 — масло форпрессовое; 3 — масло холодного прессования; I — предперекисный период окисления; II — период выраженного ингибированного окисления; III — период быстрого окисления

началось [41, 45, 46]. Содержание ингибиторов в масле увеличивается по ходу технологической цепочки одновременно с интенсификацией тепловых воздействий и на завершающих стадиях производства (второе прессование или экстракция растворителем) достигает предельного значения. Такая особенность защиты масла в сочетании с действием теплового фактора в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха приводит к тому, что на завершающих стадиях переработки семян скорость распада гидроперекисей (с образованием вторичных термостабильных продуктов окисления) значительно превосходит скорость их образования [41—46]. Поэтому свежие экспеллерные и экстракционные масла при некотором содержании в них вторичных продуктов окисления (эпокисей, оксикислот, продуктов сополимеризации) могут иметь очень небольшие перекисные числа и обладать достаточной стойкостью при хранении и кулинарной обработке. Однако высококачественные пищевые жиры не должны содержать ни первичных, ни вторичных продуктов окисления или содержать их в минимальных количествах.

Ограничение окислительных процессов при переработке масличных семян достигается в настоящее время уменьшением контактирования кислорода воздуха с горячим высокодисперсным материалом, на поверхности частиц которого сорбировано масло, и с отделенным от твердой фазы горячим маслом.

На всех стадиях технологического процесса [44, 45] существенную роль в защите масла от окисления при переработке масличных семян играют водяные пары, которые при медленном испарении влаги в толстых (самопропаривающихся) слоях материала создают довольно мощную защиту от контактирования кислорода воздуха с маслосодержащими частицами [44].

Весьма важным фактором защиты растительных масел от окисления в процессе их извлечения из семян и хранения является регулирование перехода в масло естественных ингибиторов окисления [26, 41, 45, 47, 48]. Ингибиторы должны содержаться в достаточных количествах уже на тех стадиях процесса, на которых материал в той или иной степени подвергается действию тепла и кислорода воздуха [45], и защищать от окисления не только глицериды, но и жирорастворимые витамины, в частности α -токоферолы, каротиноиды и другие полезные для организма вещества, которые в большинстве случаев раньше глицеридов вступают во взаимодействие с кислородом. Желательно, чтобы такой ингибитор, выполнив свою роль при извлечении масла, был селективно выведен из него, уступив место другим, еще незатронутым безвредным натуральным ингибиторам [1].

Перспективными, очевидно, являются способы и технологические режимы переработки масличных семян, при которых масло в процессе извлечения в достаточной степени обогащается безвредными естественными ингибиторами окисления и обладает необходимой стойкостью по отношению к окислительным агентам

при последующей переработке, хранении, приготовлении кулинарных изделий и т. п. С этой точки зрения очень важно применение соответствующих способов очистки масла, которые должны выбираться в зависимости от его назначения, особенностей, свойств и т. п. [45]. Например, подсолнечное масло, полученное из высококачественных семян и предназначенное для непосредственного употребления в пищу, целесообразно выпускать в торговую сеть в натуральном виде, после первичной очистки, т. е. после удаления механических примесей (обрывки клеточных стенок масличных семян, алейроновые зерна и т. п.) и веществ, способных выпадать в осадок при хранении масла (например, наиболее нестабильная к действию атмосферной влаги часть фосфатидов, воскоподобные вещества). Подобное масло может быть получено несколькими путями [45, 58].

Однако не все растительные масла могут применяться в натуральном виде. Многие масла, например хлопковое, соевое, рапсовое, должны обязательно подвергаться тщательной рафинации. С другой стороны, для производства многих видов пищевых жиров (маргарин, кухонные и кондитерские жиры, шортинги, салатные масла и т. п.) необходима тщательная очистка (щелочная рафинация, отбелка, дезодорация) с целью обезличивания по вкусу и запаху, осветления и удаления мешающих компонентов. Но и при такой «глубокой» очистке нужно стремиться к выделению из масла лишь нежелательных компонентов и сохранению в нем натуральных ингибиторов окисления и физиологически активных сопутствующих жирам веществ, что частично удается осуществить при применении соответствующих способов рафинации [1, 41, 49].

На рис. 356 показана зависимость стойкости к окислительным агентам рафинированного подсолнечного масла в сравнении с глицеридами (масло холодного прессования из целых семян) и рафинированным маслом, защищенным некоторыми естественными ингибиторами. Из приведенных данных (см. рис. 356) видно, что некоторая часть естественных ингибиторов окисления не удаляется из масла при рафинации. Поэтому по стойкости к окислительным агентам рафинированное масло, хотя и уступает неочищенному подсолнечному маслу горячего прессования, по

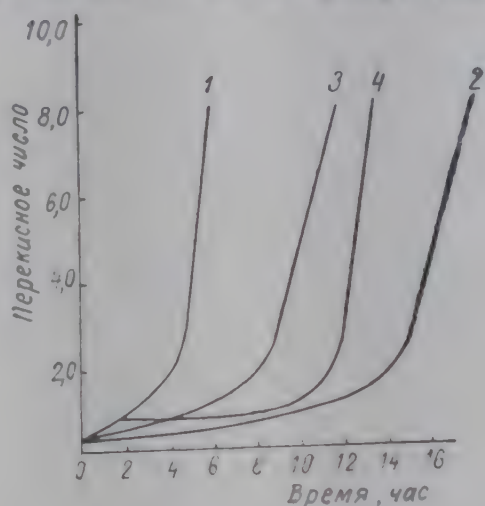


Рис. 356. Влияние различных естественных ингибиторов на стойкость подсолнечного масла при действии на них окислительных агентов.

Масло: 1 — холодного прессования; 2 — холодного прессования с добавлением 0,15% кефалина; 3 — рафинированное отбеленное; 4 — рафинированное отбеленное с добавлением 0,15% кефалина

значительно превосходит масло холодного прессования (почти чистые глицериды) из тех же (целых) семян [1].

Увеличение стойкости жиров может достигаться не только путем регулирования содержания в них натуральных ингибиторов окисления, но в некоторых случаях и регулированием жирнокислотного состава глицеридов, в частности при пищевой гидрогенизации растительных масел и жиров морских животных. Известно, что скорость окисления линоленовой кислоты значительно выше скорости окисления линолевой и олеиновой кислот (см. рис. 353), а скорость окисления элаидиновой(транс) кислоты значительно меньше скорости окисления олеиновой (цис) кислоты [21, 22]. Получение пищевых гидрированных жиров заданного жирнокислотного состава осуществляется созданием условий селективного ведения процесса, при котором в гидрированном продукте остается минимальное количество линоленовой и линолевой кислот и происходит накопление максимальных количеств олеиновой(цис) и изоолеиновой(транс) кислот [1].

Не следует допускать в гидрированных пищевых жирах присутствия кислот с сопряженными этиленовыми связями (стр. 22).

Важнейшим фактором защиты жиров от окисления при хранении их в больших емкостях является применение азота или углекислого газа¹ и герметизированных хранилищ. Для этой цели разработаны соответствующие устройства, обеспечивающие хранение жиров в атмосфере инертных газов, и доступные способы получения таких газов в условиях масло-жировых предприятий [49—51].

Следует иметь в виду, что кислород воздуха относительно хорошо растворяется в жирах [50, 52—55] и растворенный особенно активно инициирует окислительные процессы, которые не могут быть предотвращены при хранении обогащенных кислородом масел даже в атмосфере инертных газов. Поэтому при перекачке расплавленных жиров и при выгрузке из железнодорожных цистерн необходимо применять устройства, исключающие вработку воздуха в теплые жиры перед их хранением. Нужна также деаэрация обогащенных воздухом жиров и масел перед их хранением и в ходе переработки [51, 52].

Не всегда, однако, можно применить деаэрацию и инертные газы (например, когда жиры находятся в мелкой кислородопроницаемой упаковке, в пищевых концентратах и других изделиях, при хранении их в отдаленных жарких районах страны и т. п.). В этих случаях значительный эффект дает применение синтетических и некоторых натуральных ингибиторов окисления, а также их смесей в различных соотношениях.

Однако, необходимо иметь в виду, что эффективность ингибитора может быть велика при слабом инициировании и очень небольшой при сильном инициировании (повышенная температура,

¹ Для их обозначения часто пользуются термином «инертные газы».

большая интенсивность света и т. п.). Один и тот же ингибитор проявляет большую эффективность на одних жирах и совсем не проявляет ее на других. Более того, если ингибитор диссоциирует на радикалы легче, чем данное окисляемое вещество, то он является инициатором цепей, т. е. может ускорять реакцию [10].

Многие сильные ингибиторы окисления являются в той или иной степени токсическими веществами, поэтому их эффективные концентрации должны быть значительно ниже токсических уровней, для установления которых необходимы специальные физиологические и гигиенические испытания.

Стойкость к окислению растительных масел, расфасованных в прозрачную мелкую тару (стеклянные бутылки, пластмассовые флаги и т. п.) может быть значительно увеличена при хранении соответствующим подбором такой тары. Например, при применении тары из материалов, окрашенных в коричневый или темно-зеленый цвет, продолжительность хранения масла может быть увеличена в 1,5—2 раза по сравнению с хранением их в таре из бесцветного стекла [56].

Таким образом, современные методы повышения стойкости жиров должны предусматривать осуществление комплекса многих мероприятий при их извлечении, переработке и хранении, а также ряда специальных приемов в зависимости от условий хранения жиров, их свойств и назначения [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ржехин В. П. Ж. Всес. химич. общ-ва им. Д. И. Менделеева, т. 10, 1965, № 3, стр. 295—300.
2. Кадыков Б. И. Тр. первой научной конференции по вопросу «Проблема жира в питании», Л., ВНИИЖ, 1959, стр. 3.
3. Кадыков Б. И. Тр. второй научной конференции по вопросу «Проблема жира в питании», Л., ВНИИЖ, 1962, стр. 21.
4. Палладина О. К., Кадыков Б. И. Сб. «Пути улучшения качества и расширения ассортимента продукции масложировой промышленности», Л., ВНИИЖ, 1959, стр. 533.
5. Kaupitz H., Slanetz C. A. [and al.]. J. Amer. Oil Chem. Soc., 33, 1956, 630.
6. Эмануэль Н. М., Ляковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. М., Пищепромиздат, 1961.
7. Бах А. Н. ЖРФХО, 29, 373, 1897.
8. Engler C. Ber., 1897, 30, 660.
9. Семенов Н. Н. Цепные реакции, Л., Госхимтехиздат, 1934.
10. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., изд-во АН СССР, 1958.
11. Farmer E. H. and Sundralingam A. J. Chem. Soc., 1942, 121—139.
12. Farmer E. H. and Sutton D. A. Ibid., 1943, 119—125.
13. Эмануэль Н. М. Ж. Всес. химич. общ-ва им. Д. И. Менделеева, т. 11, 1966, № 2, стр. 186—195.
14. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1962.
15. Хавкинс Э. Дж. Э. Органические перекиси. М.—Л., «Химия», 1964, стр. 500.
16. Markley K. S. Fatty Acids their Chemistry, Properties, Production and Uses, II, N.-Y., 1961, XIV. (D. Svern), 1387—1443.

17. Holman R. T. Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, London—New-York, 2, 1954, 51—98.
18. Khan N. A. Oléagineux, 20, № 11, 1965, 688.
19. Соколова А. Е., Шкуропатова З. И., Эгенбург И. В. В сб. «Технология пищевых продуктов растительного происхождения» (Сб. докладов на II Международном конгрессе), М., 1966, стр. 8.
20. Stirton A. J., Turer J. and Riemenschneider R. W. Oil and Soap, 22, 1945, 81—83.
21. Kaufmann H., Thieme J. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, № 12, 1040.
22. Артамонов П. А. Ж. общей химии, т. 22, 1952, стр. 1140.
23. Кондратенко С. С., Карванек М., Покорны Я. Масло-жир. пром-сть, 1967, № 2, стр. 9—11.
24. Husaini S. M., Saletoore S. A. Indian Soap, 18, 1953, 192; С. А., 1955, 16469.
25. Шильман Л. З., Ловачев Л. Н. Известия вузов. Пищевая технология, 1967, № 1, стр. 34—36.
26. Голанд Б. Я., Петров Н. А. Повышение стойкости жиров и жиродержащих продуктов. М., Пищепромиздат, 1958.
27. Calkins V. P., Mattil H. A. J. Amer. Chem. Soc., 66, 1944, 239.
28. Golumbic C. Oil and Soap, 23, 1946, 184.
29. Hlimann W., Matz M., Grünewald B., Holland H. Z. Lebensm.—Untersuchung und Forsch., 102, 1955, 1.
30. Calkins V. P. J. Amer. Chem. Soc., 69, 1947, 384.
31. Olcott H. S., Mattil H. A. Chem. Rev., 29, 1941, 257.
32. Swift C. E., Rose W. G., Jamieson G. S. Oil and Soap, 19, 1942, 177.
33. Mattil H. A. Oil and Soap, 22, 1945, 1.
34. Bolland J. L. and Orr W. J. C. Trans. Inst. Rubber Ind., 21, 1945, 133—138.
35. Khan N. A., Tolberg W. E., Wheeler D. H., Lundberg W. O. J. Amer. Oil Chem. Soc., 31, 1954, 460—466.
36. Миронова А. Н., Морозова Т. Б. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 25, Л., ВНИИЖ, 1965, стр. 238—250.
37. Sribny M., Lewis U., Schweigert B. J. Agric. Food Chem., 1955, № 11, 3.
38. Becker R., Kung H., Barr N., Plarson S., King C. Food Technol., 1956, № 2, 10.
39. Егиазаров Г. М. Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 2, стр. 18.
40. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М. Успехи химии, 26, вып. 4, 1957, 416.
41. Ржехин В. П. Тр. первой научной конференции по вопросу «Проблема жира в питании», Л., ВНИИЖ, 1959, стр. 203.
42. Ржехин В. П., Погонкина Н. И. Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 10, стр. 6.
43. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Воронова Э. К. Маслоб.-жир. пром-сть, 1959, № 8, стр. 14.
44. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Воронова Э. К. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 19, Л., ВНИИЖ, 1959, стр. 276.
45. Ржехин В. П. Пищевая пром-сть, 1961, № 1, стр. 19.
46. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Преображенская И. С. Сб. «Пути улучшения качества и расширения ассортимента продукции масло-жировой промышленности», Л., 1959, стр. 50.
47. Ржехин В. П., Преображенская И. С. Маслоб.-жир. пром-сть, 1959, № 7, стр. 20.
48. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. (Под ред. доктора техн. наук А. Г. Сергеева), т. 2, Л., ВНИИЖ, 1960.
49. Сергеев А. Г., Чертков Н. И., Масоха А. Е. Маслоб.-жир. пром-сть, 1963, № 4, стр. 32.

50. Сергеев А. Г., Лебедева З. К. Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, стр. 17.
 51. Сергеев А. Г. Обработка жиров и масел под вакуумом и в атмосфере инертных газов, Л., ВНИИЖ, 1957.
 52. Лебедева З. К., Великоростова М. А. Маслоб.-жир. пром-сть, 1959, № 11, стр. 17.
 53. Schmidt-Nielsen S. Zbl., 1928, № 1, 128.
 54. Vibrans F. C. Oil and Soap., 12, 1935, № 1, 14.
 55. Schaffer P., Haller H. Oil and Soap, 20, 1943, № 8, 161.
 56. Попов А., Гърдев М., Иванов Ст., Петкова Т. НРБ, Масло-сапунена промишленост, 1966, Бюлетин № 3, 1.
 57. Paschke R. F., Wheeler D. H. Oil and Soap, 21, 1944, 52.
 58. Сергеев А. Г., Ржехин В. П., Стерлин Б. Я., Золочевский В. Т. Масло-жир. пром-сть, 1966, № 9, стр. 3—7.
-

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ ЖИРОВ И МАСЕЛ

Очень важен вопрос о правильном выборе методов наблюдения за ходом окислительных процессов в различных по свойствам жирах и различных маслосодержащих продуктах [1]. Показано, что для наблюдения за окислительными процессами в ходе производств, ведущихся с применением значительных тепловых воздействий на жиры и жиросодержащие материалы, необходимо количественно регистрировать наряду с термолабильными первичными продуктами окисления (перекисями и гидроперекисями) соответствующие термостабильные вторичные продукты, образующиеся при распаде перекисных соединений.

В первом случае вполне приемлемо количественное определение перекисных соединений. Этот показатель в принципе универсален, так как применим для всех видов жиров и условий окисления. Однако выбор конкретной методики определения перекисных соединений должен все же производиться с учетом условий окисления, степени окисленности материала и его жирнокислотного состава, так как при действии кислорода на жиры в неодинаковых условиях образуются различные по строению перекиси, содержащие активный кислород различной степени устойчивости (см. раздел I). Например, при определении перекисных чисел в пищевых стандартных растительных маслах йодометрическим методом достаточна кратковременная экспозиция реакционной смеси при комнатных температурах, а при работе с препарированными или сильноокисленными маслами приходится применять для получения удовлетворительного результата кипячение реакционной смеси в специальных условиях. Иногда бывает необходимо проследить за динамикой накопления или разложения неопредельных гидроперекисей жирных кислот с двумя сопряженными этиленовыми связями. Для этого рекомендуется сочетать определение перекисных чисел с определением интенсивности поглощения света растворами масла в гексане при $\lambda = 232-234$ мμ (стр. 513).

При наблюдении за накоплением вторичных продуктов окисления нельзя ограничиваться во всех случаях определением произвольно выбираемой одной какой-либо группы веществ (например, эпокисей или альдегидов), потому что процесс распада перекисей идет по-разному в зависимости от жирнокислотного состава объекта исследования, особенностей ингибиторного и промотирующего комплексов, температурных и других условий окисления. В одних случаях может преобладать накопление моно- и диэпокисей, в других — карбонильных производных, в третьих — моно- и полиоксикислот, в четвертых — продуктов сополимеризации и т. п. Поэтому правильный выбор какого-либо одного метода определения вторичных продуктов окисления может быть сделан лишь после предварительной идентификации на конкретных материалах главной ветви в пучке многочисленных вторичных реакций [1].

Наблюдение за накоплением вторичных продуктов окисления облегчается при сочетании определения перекисных соединений с определением суммарного содержания всех окисленных веществ каким-либо удобным методом. Например, было показано [2], что метод Фариона, неправильно называемый многими авторами методом определения оксикислот, регистрирует в действительности суммарное содержание полиоксикислот, продуктов омыления сополимерных веществ, некоторых карбонильных производных жирных кислот, способных к конденсации при действии на них щелочей, эпокисей жирных кислот, которые сами по себе растворимы в петролейном эфире, но гидролизуются до нерастворимых полиоксикислот при разложении мыльного раствора кислотой. Однако этот метод не регистрирует значительной части предельных и непредельных монооксикислот. Поэтому для более полной характеристики степени окисленности растительных масел рекомендуется при работе с указанным методом одновременно определять гидроксильные числа.

При наблюдении за окислительными процессами в ходе извлечения масла, когда содержание в нем нежировых веществ, имеющих свободные гидроксильные группы, меняется на различных стадиях технологии, необходимо находить истинное гидроксильное число. Для его вычисления предложена следующая эмпирическая формула [1]:

$$\text{г. ч. ист} = \text{г. ч.} - (1,74\Phi + 0,5\text{H}),$$

где г. ч. — гидроксильное число сырого масла;

Φ — содержание фосфатидов в масле в %;

H — содержание неомыляемых веществ в масле в %;

1,74 и 0,5 — средние гидроксильные числа фосфатидов и неомыляемых веществ, деленные на 100.

При применении метода Фариона необходимо учитывать его ограниченную разрешающую способность. Он может быть использован с успехом лишь в тех случаях, когда количество образу-

щихся продуктов окисления значительно превосходит его разрешающие возможности (окисление масла в ходе извлечения из семян, приготовления консервов, кулинарной обработки жиров, при анализе фосфатидных концентратов и т. п.). Для определения вторичных продуктов окисления на начальных стадиях процесса он не пригоден. Здесь нужны более чувствительные методы.

Из числа хроматографических методов определения продуктов окисления удовлетворительные результаты получаются при применении распределительной колоночной хроматографии с использованием в качестве носителя неподвижной фазы слабовулканизированных каучуков (стр. 267).

Для определения эпокисей в очищенных растительных маслах рекомендуется методика, основанная на непосредственном титровании эпокисей сухим бромистым водородом в ледяной уксусной кислоте (стр. 1002). Она получила широкое распространение при анализе различных продуктов масло-жировых производств. Однако при применении бромистоводородного метода к сырым маслам и фосфатидным концентратам необходимо иметь в виду, что бромистый водород, как и хлористый, количественно взаимодействует не только с моно- и диэпоксидами жирных кислот, но и с коламином кефалинов, вследствие чего при высоком содержании фосфатидов в исследуемом материале получаются искаженные результаты. Для таких случаев предложена следующая эмпирическая поправочная формула, позволяющая вносить коррективы (с известной долей приближения) в получаемые величины [1]:

$$\text{Эпок}_{\text{ист}} = \text{Эпок} - 0,015\Phi,$$

где $\text{Эпок}_{\text{ист}}$ — истинное содержание эпокисного кислорода в %;

Эпок — найденное в опыте содержание эпокисного кислорода в %;

Φ — содержание фосфатидов, определенное по методу сухого сжигания, в %.

При определении эпокисей аргентометрическим методом поправок вносить не требуется, так как его результат не зависит от присутствия в масле посторонних веществ.

Из числа методов количественного определения альдегидов в продуктах масло-жировых производств следует отдать предпочтение тиобарбитуровому и бензидиновому колориметрическим методам. Оба метода достаточно чувствительны, хотя часто и не наблюдается устойчивой корреляции между органолептическими свойствами различных видов жиров и результатами определения карбонильных соединений этими методами. Необходимо отметить, что одними и теми же абсолютными значениями альдегидных чисел, определяемых бензидиновым методом, и тиобарбитуровых чисел нельзя руководствоваться для оценки степени прогорклости жиров и масел, имеющих различный жирнокислотный состав. Например, органолептическая порча масел, не содержа-

щих линоленовой кислоты, наступает при сравнительно небольших тиобарбитуровых и бензидиновых числах, а порча масел, содержащих линоленовую кислоту, при более высоких (в 5—15 раз) значениях этих чисел. Важно также учитывать условия, при которых происходит окисление жира, так как при повышенных температурах получаются более высокие значения этих чисел, чем при низких температурах при одних и тех же органолептических признаках порчи.

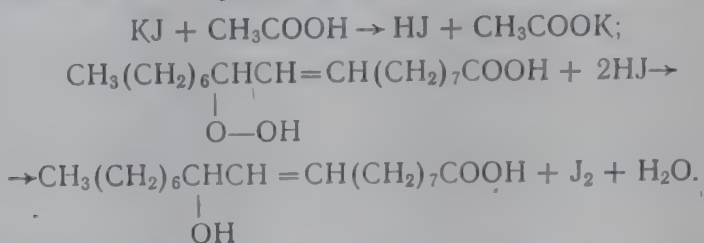
Проблема отыскания связи между органолептическими свойствами жиров и химическими показателями является, как известно, весьма сложной. До настоящего времени не прекращаются попытки найти такую универсальную химическую характеристику, на основании которой можно было бы объективно судить об органолептической порче жиров, масел и различных маслосодержащих продуктов. Одни группы авторов предлагают в качестве такой универсальной характеристики перекисные числа, другие — оксирановый (эпоксидный) кислород, третьи — различные количественные реакции на альдегиды и кетоны, четвертые — тиобарбитуровые числа, пятые — альдегидные числа, определяемые бензидиновым методом, и т. п.

Опыты показывают [1], что в одних случаях действительно обнаруживается корреляция между изменением органолептических свойств жиров и некоторыми химическими показателями (перекиси или эпоксиды, альдегиды или кетоны), но в других случаях она полностью отсутствует. Сами по себе перекиси и эпоксиды, а также некоторые карбонильные соединения, например малоновый диальдегид, регистрируемый тиобарбитуровым методом, не могут оказывать непосредственного влияния на органолептические свойства жира, так как не имеют запаха и резко выраженного вкуса. Однако их рост свидетельствует о ходе окислительных процессов, и притом достаточно глубоких, идущих с накоплением таких продуктов окисления, среди которых могут присутствовать одорирующие вещества. Поэтому во многих случаях связь между химическими показателями и органолептическими свойствами не является непосредственной, и ее можно обнаружить лишь при статистической обработке большого числа экспериментальных данных. Эта связь может быть постоянной лишь для средних значений, что необходимо учитывать. Но для замены органолептических показателей химическими необходима не корреляционная, а функциональная зависимость, которая возможна лишь в том случае, если будут определяться именно те вещества, которые обуславливают неприятный вкус и запах данного жира. Природа таких одорирующих веществ неодинакова для различных видов масел, условий их обработки, получения, хранения и т. п. В одних случаях это могут быть некоторые альдегиды, в других — некоторые кетоны, в третьих — низкомолекулярные свободные жирные кислоты, в четвертых — свободные полиненасыщенные кислоты типа клупанодоновой и т. п.

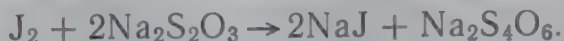
В силу указанных причин в принципе не представляется возможным отыскать такую универсальную химическую характеристику, о которой говорилось выше. Подобрать, по-видимому, возможно только такой специфичный показатель, который будет действителен лишь для данного конкретного вида жира (или группы жиров одного и того же состава), получаемого и сохраняемого в определенных условиях. Такая задача, однако, очень сложна вследствие многообразия объектов исследования и образующихся веществ. Применение газо-жидкостной хроматографии должно внести в этот вопрос значительный прогресс.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ

Для определения содержания перекисей в маслах и жирах наиболее широкое распространение получил йодометрический метод, основанный на взаимодействии активного перекисного или гидроперекисного кислорода с йодистоводородной кислотой:



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Содержание перекисей, или так называемое перекисное число, при исследовании жиров и масел принято выражать в СССР в процентах йода; в Англии и в Германии — числом Ли; в США содержание перекисей чаще всего выражают в миллиэквивалентах или миллимолях кислорода перекисей на 1000 г жира.

Ниже даются коэффициенты перевода перекисного числа, выраженного в процентах йода, в другие единицы [3]:

Процент йода (на 100 г жира)	0,1
Миллиэквиваленты активного кислорода перекисей (на 1000 г жира)	7,8
Миллимоли активного кислорода перекисей (на 1000 г жира)	3,9
Миллиграммы активного кислорода перекисей (на 1 г жира)	0,063
Число Ли (миллилитры 0,002 н. раствора тиосульфата натрия на 1 г жира)	4

В зависимости от степени окисленности жиров и требуемой точности для определения перекисных чисел применяют следующие варианты йодометрического метода [23].

Метод с применением настаивания

Навеску жира $1 \pm 0,001$ г отвешивают в колбу с пришлифованной пробкой и растворяют в 20 мл смеси, состоящей из ледяной уксусной кислоты и хлороформа (2:1 по объему). Добавляют 1 мл 50%-ного водного раствора йодистого калия. При этом не должно наблюдаться расслоения реакционной смеси, в противном случае увеличивают количество смеси растворителей до достижения полной однородности раствора. Раствор выдерживают в течение 20 мин без доступа света. Затем содержимое колбы разбавляют 50 мл дистиллированной воды и добавляют 5—6 капель 1%-ного раствора крахмала. Выделившийся йод тотчас оттитровывают из микробюретки 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. В тех же условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Перекисное число в процентах йода (п. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{п. ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,1269 K}{P},$$

где V_1 — количество миллилитров 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование выделившегося йода в основном опыте;

V_2 — количество миллилитров 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование в контрольном опыте;

0,1269 — титр 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, выраженный по йоду и умноженный на 100;

K — поправка к титру 0,01 н. раствора тиосульфата натрия;

P — навеска жира в г.

Метод с применением кратковременного нагрева

Навеску жира $1 \pm 0,001$ г растворяют в 20 мл смеси ледяной уксусной кислоты с хлороформом (2:1), прибавляют 1 мл насыщенного (50%-ного) раствора йодистого калия и нагревают на кипящей водяной бане с обратным воздушным холодильником. Как только с конца холодильника начнут падать капли конденсата в колбу, отмечают время и кипятят раствор точно одну минуту. Затем колбу с раствором быстро охлаждают водой, добавляют 30 мл дистиллированной воды, обмывая нижний конец холодильника и титруют из микробюретки выделившийся йод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора 1%-ный раствор крахмала. В тех же условиях проводят контрольный опыт без навески жира.

Перекисное число вычисляют по приведенной выше формуле.

Метод с применением деаэрации реакционной смеси

Навеску жира $1 \pm 0,001$ г растворяют в 20 мл смеси ледяной уксусной кислоты с хлороформом (2:1) и пропускают через слой раствора инертный газ (CO_2 , N_2) в течение 10 мин. Затем добавляют 1 мл насыщенного раствора йодистого калия (деаэрированного аналогичным образом), закрывают колбу пришлифованной пробкой и оставляют на 20 мин в темноте. Далее поступают, как описано выше (стр. 993).

Кроме йодометрического метода определения перекисного числа, иногда применяется ряд других методов, например железороданидный [3, 4, 5], дихлорфенолиндифенольный [3, 6], оловохлоридный [7], полярографический и др. Определение гидроперекисей полярографическим методом описано на стр. 723.

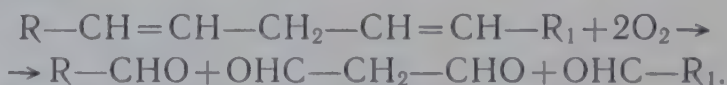
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для определения карбонильных соединений применяют несколько методов в зависимости от назначения анализа и особенностей объекта исследований.

Метод с применением 2-тиобарбитуровой кислоты [8, 9]

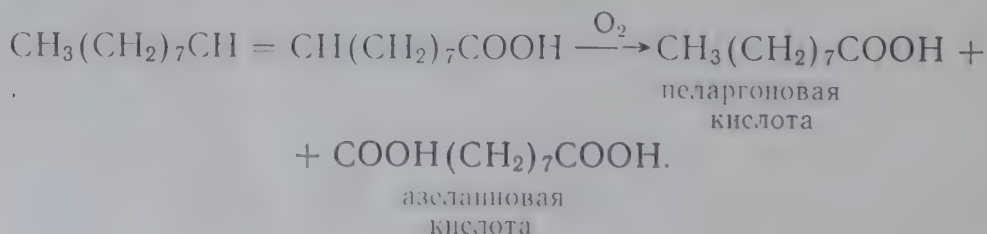
В основе метода лежит образование вещества красного цвета при нагревании окисленного жира с 2-тиобарбитуровой кислотой. Окраска вещества, полученного при этой реакции, обусловлена присутствием в окисленном жире малонового альдегида.

Малоновый альдегид появляется при окислении полиненасыщенных жирных кислот с изолированными двойными связями в результате разрыва при окислении углеродной цепи по месту двойных связей:



При дальнейшем окислении малоновый диальдегид образует малоновую кислоту.

При окислении мононенасыщенных жирных кислот (олеиновой и элаидиновой), имеющих только по одной двойной связи, не могут образоваться малоновый диальдегид или его таутомеры и малоновая кислота; в этом случае образуются пеларгоновая и азелаиновая кислоты:



доводят до кипения и продолжают кипятить 30 мин. Кипение должно быть очень умеренным, равномерным, без толчков и подбрасывания жидкости. По окончании кипячения пробирку с содер-

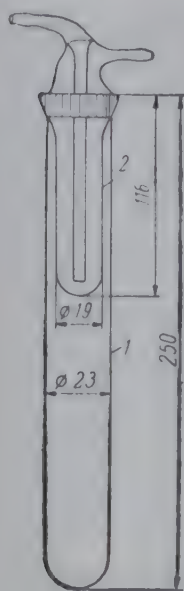


Рис. 357. Прибор для определения тиобарбитурового числа

жимым, не отнимая холодильника, погружают в стакан с водопроводной водой и быстро охлаждают до комнатной температуры. Затем добавляют 5 мл 20%-ной трихлоруксусной кислоты (чтобы обеспечить прозрачность раствора), встряхивают несколько раз и фильтруют через стеклянный фильтр с пористой пластинкой № 3, установленный на небольшой стаканчик или колбу¹. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным, в противном случае фильтрацию повторяют, применяя тот же фильтр. Раствор наливают в 2-сантиметровую кювету фотоэлектрокolorиметра ФЭК-Н-54 и определяют пропускание раствора по отношению к контрольной пробе при $\lambda = 532$ мμ (светофильтр № 5) в процентах. Контрольная проба состоит из 10 мл 0,01 М раствора 2-тиобарбитуровой кислоты, 5 мл 0,7 н. HCl и 5 мл 20%-ной трихлоруксусной кислоты. Контрольную пробу не кипятят. Отсчет производят несколько раз и берут среднее значение.

Тиобарбитуровое число (ТБч) вычисляют по формуле

$$\text{ТБч} = \frac{\lg \frac{100}{T} K}{2P},$$

где T — пропускание раствора в %;

$\lg \frac{100}{T} = D$ — оптическая плотность раствора;

K — фактор (для различных colorиметров устанавливается экспериментально);

P — навеска вещества в г;

2 — толщина слоя жидкости в см.

Если определение коэффициента пропускания производят на спектрофотометре, то применяют 1-сантиметровую кювету и для вычисления тиобарбитурового числа пользуются следующей формулой:

$$\text{ТБч} = \frac{\lg \frac{100}{T} K}{P}.$$

Для вычисления фактора K готовят 0,0001 М раствор 1, 1,3, 3-тетраэтоксипропана (мол. в. 220,3) в 40%-ном этиловом спирте.

¹ Применение фильтровальной бумаги исключается, так как она впитывает красящее вещество из раствора.

Отбирают из раствора в реакционную пробирку (см. рис. 357) последовательно определенные количества миллилитров (0,2; 0,4; 0,6 . . . 1,6), добавляют до 5 мл дистиллированной воды, 5 мл 0,02М раствора тиобарбитуровой кислоты и 5 мл 0,7 н. HCl. Смесь кипятят 30 мин, быстро охлаждают и добавляют 5 мл 20%-ной трихлоруксусной кислоты. Определяют коэффициенты пропускания прозрачных растворов на спектрофотометре при $\lambda = 532$ мμ или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, соответствующим $\lambda = 532$ мμ. Далее строят график в координатах пропускание раствора — количество тетраэтоксипропана, которым и пользуются для определения ТБч. На основании полученных данных можно также вычислить обычным путем фактор К.

Метод с применением бензидина [8, 14, 15]

Метод основан на реакции карбонильных соединений (главным образом альдегидов) с бензидинацетатом. Продукты взаимодействия альдегидов с бензидином поглощают интенсивно свет в ультрафиолетовой области с максимумом при 350 мμ.

Сущность метода состоит в том, что навеску жира растворяют в смеси абсолютного этилового спирта с изооктаном, часть раствора обрабатывают бензидином и после экспозиции измеряют пропускание раствора при 350 мμ. Это значение пропускания включает суммарное пропускание жира и альдегидов, содержащихся в нем. Для вычисления количества альдегидов из полученного значения вычитают пропускание жира, промеренное в части раствора до обработки его бензидином. Содержание альдегидов выражают в миллиграмм-процентах коричневого альдегида.

Методика определения

Отвешивают $1 \pm 0,005$ г масла в мерную колбу емкостью 25 мл и добавляют до метки смесь (1:1) изооктана (2,2,4-триметилпентан) и абсолютного, свободного от альдегидов этилового спирта¹.

Если раствор масла окажется слегка мутным, его отфильтровывают через бумажный фильтр. Раствор наливают в 2-сантиметровую кювету фотоэлектроколориметра ФЭК-И-54 и определяют пропускание раствора в процентах по отношению к смеси растворителей при $\lambda = 350$ мμ (светофильтр № 1). Полученное значение показывает пропускание раствора собственно жира. Затем в две пробирки отбирают пипеткой по 5 мл: в одну раствор масла и в другую — смесь растворителей. В каждую пробирку добавляют по 0,5 мл 0,5%-ного свежеприготовленного раствора бензидина, содержимое встряхивают, выдерживают 15 мин и определяют пропускание раствора масла в процентах по отношению к смеси растворителей, обработанной бензидином. Полученное

¹ Для менее ответственных определений можно пользоваться смесью (1:1) хлороформа и 95—96%-ного этилового спирта.

значение пропускания включает суммарное пропускание самого жира и содержащихся в нем альдегидов.

Отсчет показаний производят несколько раз и берут среднее значение пропускания в процентах.

Содержание количества альдегидов в миллиграмм-процентах коричневого альдегида рассчитывают по формуле [15]

$$x = \frac{(D_1 \cdot 1,1 - D)f \cdot 5 \cdot 100}{2P},$$

где D_1 — оптическая плотность раствора масла после обработки бензидином; $D_1 = \lg \frac{100}{T_1}$ (T_1 — пропускание раствора масла, обработанного бензидином, в %);

$D = \lg \frac{100}{T}$ — оптическая плотность раствора масла до обработки бензидином;

$f = 0,039$ — фактор для коричневого альдегида-бензидина при 350 мμ (для смеси CHCl_3 и 96%-ного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ фактор находят по данным анализа стандартных растворов);

5 — количество раствора масла, взятое для обработки бензидином, в мл;

1,1 — коэффициент, выражающий отношение общего объема взятых растворов (5 мл раствора масла + 0,5 мл раствора бензидина) к 1 мл раствора масла ($\frac{5,5}{5} = 1,1$);

P — навеска масла в г;

2 — толщина слоя масла в см.

Приготовление 0,5%-ного раствора бензидина. Растворяют отвешенное количество бензидина $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ в смеси (1:1 по объему) абсолютного этилового спирта и ледяной уксусной кислоты (см. сноску на стр. 997).

Метод с применением флороглюцина (реакция Крейса) [23]

Определение основано на специфической реакции альдегидов с флороглюцином (реакция Крейса). Интенсивность окраски при реакции альдегидов с флороглюцином зависит в первую очередь от их содержания в анализируемом жире, а также от температуры и времени взаимодействия реагирующих веществ.

Для определения $1 \pm 0,01$ г жира помещают в пробирку из бесцветного стекла (одинакового размера со стандартными пробирками эталонной шкалы цветности) и растворяют в 2 мл диэтилового эфира. В пробирку добавляют 1 мл химически чистой соляной кислоты (плотн. 1,19), плотно закрывают пробкой и интенсивно встряхивают смесь. Затем добавляют 2 мл 0,1%-ного раствора флороглюцина в диэтиловом эфире и снова встряхивают.

Приоткрыв пробку, помещают пробирку на 2 мин в водяную баню с температурой воды 70°, вынимают пробирку из бани и через 1 мин сравнивают окраску нижнего водного слоя с окраской эталонных растворов шкалы цветности или определяют интенсивность окраски кислого слоя в колориметре Ловибонда при толщине слоя 1 см (без желтого стекла) ¹.

Таблица 220 *

Номер пробирки	Количество 0,1%-ного раствора фуксина, разбавляемое до объема 50 мл подкисленной водой, в мл	Интенсивность окраски растворов по Ловибонду (при толщине слоя 1 см) в красных при 35 желтых	Количество альдегидов в 1 мл колориметрируемого раствора в мг
1	0,05	0,6	0,015
2	0,10	1,2	0,090
3	0,20	2,5	0,240
4	0,30	3,7	0,390
5	0,40	4,9	0,540
6	0,50	6,2	0,690
7	0,60	7,3	0,840
8	0,70	8,5	0,990
9	0,80	—	1,104
10	0,90	—	1,204

* Данные ВНИИЖа.

По табл. 220 находят количество миллиграммов альдегидов в 1 мл колориметрируемого раствора, соответствующее окраске, установленной при сравнении. Умножая это количество на объем окрашенного слоя в пробирке, получают количество альдегидов, содержащихся в анализируемом образце.

Приблизительно объем водного окрашенного слоя (в соответствии с описанной методикой) может быть принят равным 1 мл.

Эфирный раствор флороглюцина готовят непосредственно перед проведением анализа. Для приготовления эталонной шкалы окрашенных растворов лучше всего использовать кислый фуксин, так как другие вещества (метилрот, перманганат калия и др.) дают красные растворы с оттенками, отличающимися от окраски, вызываемой флороглюцином в присутствии альдегидов, что затрудняет определение последних. Определенные количества 0,1%-ного водного раствора кислого фуксина (см. табл. 220) разбавляют до объема 50 мл подкисленной дистиллированной водой (на 1000 мл воды 0,5 мл 20%-ной серной кислоты).

Эталонную шкалу (запаянные или плотно закрытые пробирки с растворами) следует защищать от действия солнечного света.

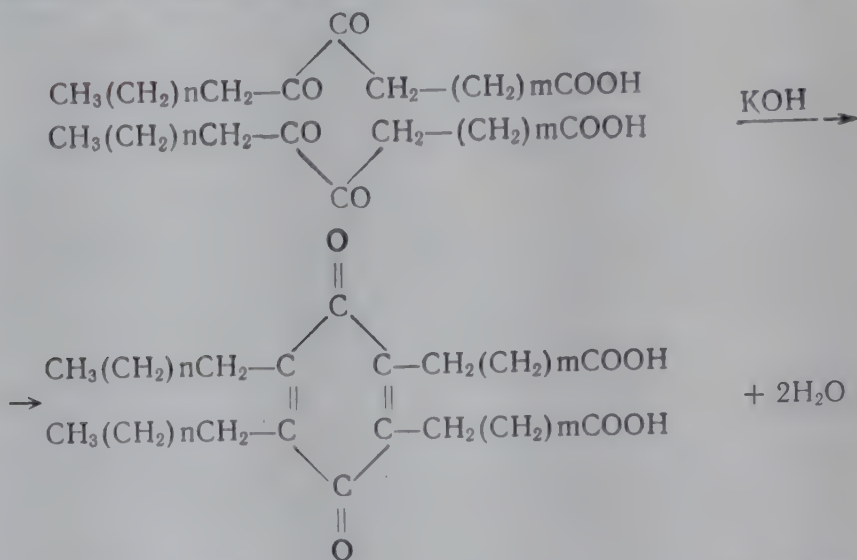
¹ При работе с колориметром Ловибонда количество масла и реактивов соответственно увеличивают с таким расчетом, чтобы общий объем кислого слоя составил 5—6 мл.

В этих условиях интенсивность окраски растворов практически не меняется в течение 4—6 месяцев.

Описанный метод дает лишь полуколичественные результаты. Он применим для анализа слабоокрашенных и светлых жирных кислот, растительных и животных жиров, в том числе для рафинированных растительных масел (включая хлопковое) и пищевых саломасов. Метод непригоден для сырых растительных масел и для жиров с интенсивной окраской, а также для сильно окисленных масел.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ α -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В процессе самоокисления масел, содержащих линолевую и линоленовую кислоты, образуются α -дикарбонильные соединения, при действии на которые спиртовыми растворами щелочей возникает бурая окраска. Чем больше содержится α -дикарбонильных соединений, тем интенсивнее цвет раствора [23, 16]. Полагают, что причиной появления окраски щелочного раствора является альдольная конденсация α -дикетонных соединений с образованием соединений, аналогичных по строению производным п-ксилохинона [16].



Для определения α -дикарбонильных соединений помещают 1 мл исследуемого профильтрованного масла в колбу с пришлифованным воздушным холодильником, приливают 15 мл свежеприготовленного 1 н. спиртового раствора КОН, свободного от карбонильных соединений (стр. 899), и смесь кипятят на водяной бане в течение 30 мин (время отсчитывают от начала кипения). Затем раствор охлаждают водопроводной водой, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят до метки спиртом, не содержащим карбонильных соединений.

Раствор фильтруют через бумажный фильтр непосредственно в 10-миллиметровую кювету колориметра ФЭК-М и во избежание помутнения раствора быстро измеряют оптическую плотность со

светофильтром № 3 (синий). Контролем служит хлороформный раствор исследуемого масла (1 мл масла в 25 мл хлороформа).

Измерение оптической плотности производят в двух пробах и за окончательный результат принимают среднее значение из двух определений. Результат выражают в единицах оптической плотности или в условных процентах α -дикарбонильных соединений. В последнем случае пользуются табл. 221, которая составлена по модельным образцам свежего масла, содержащим известные количества диацетила.

Таблица 221 *

Оптическая плотность	Условные проценты α -дикарбонильных соединений	Оптическая плотность	Условные проценты α -дикарбонильных соединений
0,06	0,000	0,65	0,740
0,08	0,025	0,70	0,780
0,10	0,050	0,75	0,830
0,12	0,075	0,80	0,880
0,14	0,105	0,85	0,920
0,16	0,130	0,90	0,960
0,18	0,155	0,95	1,000
0,20	0,180	1,00	1,050
0,22	0,215	1,05	1,090
0,25	0,270	1,10	1,140
0,30	0,320	1,15	1,170
0,35	0,370	1,20	1,210
0,40	0,430	1,25	1,240
0,45	0,500	1,30	1,270
0,50	0,560	1,35	1,300
0,55	0,620	1,40	1,330
0,60	0,680	1,45	1,360

* Данные ВНИИЖа.

Диацетил $\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$ под действием щелочей легко конденсируется с образованием п-ксилохинона, имеющего в щелочной среде интенсивную бурю окраску.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИСУТСТВИЯ КЕТОНОВ, ПЕРЕГОНЯЮЩИХСЯ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ [23]

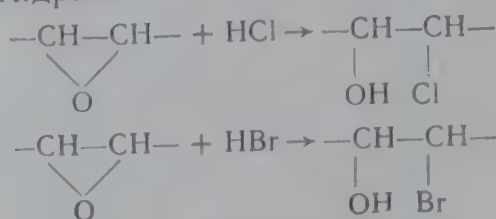
В коническую колбу емкостью 25 мл помещают 1 г исследуемого продукта, приливают 2 мл насыщенного раствора хлористого натрия и добавляют несколько стеклянных бусинок. С помощью мягкой резиновой пробки соединяют колбу с изогнутой под углом стеклянной трубкой, служащей воздушным холодильником (длина трубки 12 см, диаметр 0,6 см, наружный конец ее оттянут). Содержимое колбочки осторожно нагревают до кипения, избегая переброса жидкости. В градуированную сухую, чи-

стую пробирку собирают 0,5 мл дистиллята, добавляют 0,1 мл салицилового альдегида и 1,5 мл соляной кислоты (плотность 1,19), встряхивают и нагревают в течение 3 мин в кипящей водяной бане. Затем прибавляют в пробирку 2 мл этилового спирта и осторожно перемешивают. Если исследуемое вещество содержит кетоны, раствор окрашивается в красный цвет. Если кетонов мало, окраска появляется только через несколько минут.

В аналогичных условиях ставят контрольный опыт без навески жира. В этом случае раствор должен оставаться бесцветным.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭПОКИСЕЙ (ЭПОКСИДНОГО ИЛИ ОКСИРАНОВОГО КИСЛОРОДА)

В основе методов определения эпоксидного кислорода лежит взаимодействие эпоксидного кольца с галогенводородом с образованием галогенгидринов:



Содержание эпокисей, эквивалентное количеству присоединившегося галогенводорода, определяют непосредственно или косвенно; косвенное определение производят путем титрования щелочью или раствором азотнокислого серебра.

Присутствие ненасыщенных кислот с изолированными и сопряженными двойными связями, сложных эфиров, многоатомных спиртов, перекисей и гидроперекисей не оказывает существенного влияния на результат определения [17, 18]. Однако наличие в исследуемом образце α , β -ненасыщенных карбониллов и аминосоединений завышает результат, если определение выполняют методами с применением сухого хлористого или бромистого водорода [18]. Ниже дается описание трех методов определения оксиранового кислорода в жирах и маслах.

Метод прямого определения с применением бромистого водорода [23, 19]

Навеску масла $5 \pm 0,005$ г вносят в коническую колбу емкостью 50 мл с шлифованным горлом и растворяют в 5 мл хлорбензола или бензола. Добавляют 5 капель кристаллвиолета в качестве индикатора и перемешивают.

Колбу с раствором масла ставят на магнитную мешалку и присоединяют к прибору для титрования (рис. 358). Прибор предварительно заполняют 0,1 н. раствором бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте. Для предохранения раствора от попада-

ния влаги из воздуха на микробюретку надевают хлоркальциевую трубку. Включают магнитную мешалку, регулируя скорость так, чтобы не происходило разбрызгивания раствора в колбе, и титруют раствор масла до появления желтой окраски, не меняющейся в течение 5—10 сек.

Содержание эпоксидного кислорода в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V H \cdot 1,60}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,1 н. раствора НВг, пошедшее на титрование;

H — нормальность раствора НВг;

1,60 — коэффициент для выражения результата в процентах оксиранового кислорода;

P — навеска вещества в г.

Нормальность раствора НВг проверяют каждый раз перед началом работы. Для этого отвешивают около 0,05 г Na_2CO_3 в коническую колбу емкостью 50 мл и растворяют при подогревании в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Прибавляют 5 капель кристаллвиолета, присоединяют колбу к бюретке с 0,1 н. раствором НВг и титруют до появления желтой окраски.

Нормальность раствора НВг рассчитывают по формуле

$$H = \frac{P}{V \cdot 0,053},$$

где P — навеска соды в г;

V — количество миллилитров раствора НВг, пошедшее на титрование;

0,053 — количество граммов Na_2CO_3 , эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора НВг.

Приготовление реактивов

Безводный углекислый натрий. Химически чистый Na_2CO_3 тонко измельчают в ступке и высушивают в течение трех часов при температуре 120°. Высушенную соду хранят в бюксе в эксикаторе над серной кислотой.

0,1 н. раствор бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте готовят пропуская газообразного НВг через ледяную уксусную кислоту.

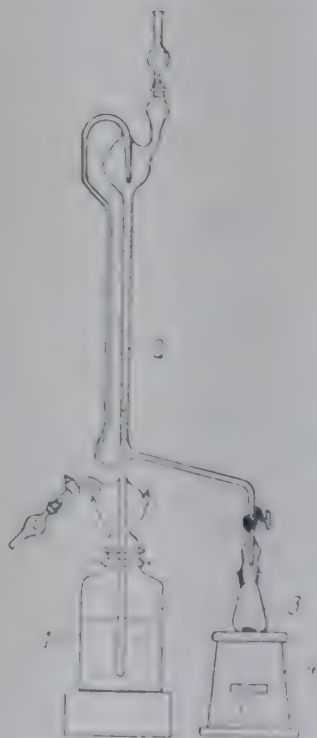


Рис. 358. Прибор для титрования

1 — склянка для титрованных растворов; 2 — микробюретка с автоматической установкой нуля; 3 — колба для титрования; 4 — магнитная мешалка

Газообразный НВг можно получить следующим путем [21]. В колбу Вюрца помещают 100 г сухого бензола и 1,5—2 г порошка железа в качестве катализатора. К горлу колбы плотно присоединяют капельную воронку, в которую наливают 68 мл брома. Периодически приливают бром каплями к бензолу. Происходит энергичная реакция, сопровождающаяся равномерным выделением бромистого водорода. Газ пропускают через склянку с бензолом для связывания увлеченного брома, затем через пустую склянку и, наконец, через две колбы с ледяной уксусной кислотой, в которых и происходит насыщение уксусной кислоты бромистым водородом. Время от времени проверяют нормальность раствора НВг путем титрования, как указано выше. При этом можно пользоваться обычной бюреткой.

Если приготовленный раствор НВг окажется крепче, чем 0,1 н., его перед работой разбавляют ледяной уксусной кислотой до нужной концентрации.

Кристаллвиолет (генцианвиолет). Растворяют 0,1 г кристаллвиолета в 100 мл ледяной уксусной кислоты.

Хлорбензол или бензол химически чистые.

Ледяная уксусная кислота. Применяют химически чистую ледяную уксусную кислоту, перегоняющуюся при температуре кипения 118°.

Метод косвенного определения с применением хлористого водорода [23, 17, 20]

Около 5 г масла помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют в 5 мл абсолютного диэтилового эфира. Добавляют 15 мл 0,2 н. раствора хлористого водорода в абсолютном эфире, закрывают колбу притертой пробкой и оставляют на три часа при комнатной температуре. Затем добавляют 25 мл нейтрального 96%-ного этилового спирта, 0,5 мл 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют избыток HCl 0,1 н. водным раствором NaOH.

Параллельно ставят контрольный опыт, который проводят с 15 мл 0,2 н. раствора хлористого водорода, но без навески масла. Одновременно определяют кислотное число исследуемого масла.

Для определения кислотного числа 5 г масла растворяют в 40 мл предварительно нейтрализованной спирто-эфирной смеси (1:2) и титруют 0,1 н. водным раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксидного кислорода в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_0 - V_1)K \cdot 0,16}{P} + \frac{V_2 \cdot K \cdot 0,16}{P_1},$$

где V_0 — количество миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, пошедшее на титрование основной пробы;

V_2 — количество миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, пошедшее на титрование при определении кислотного числа исследуемого масла;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора NaOH;

0,16 — количество кислорода, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора NaOH и умноженное на 100, в г;

P — навеска масла, взятая для определения эпоксидного кислорода, в г;

P_1 — навеска масла, взятая для определения кислотного числа масла, в г.

Метод с применением хлористого водорода дает менее точные результаты при определении эпоксисоединений, чем метод с применением бромистого водорода.

Приготовление реактивов

Диэтиловый эфир предварительно высушивают хлористым кальцием и перегоняют над металлическим натрием [30].

0,2 н. раствор хлористого водорода в абсолютном диэтиловом эфире. Эфир насыщают сухим хлористым водородом до тех пор, пока при периодическом титровании 1 мл раствора, к которому добавляют 2 мл нейтрального спирта и 0,5 мл раствора фенолфталеина, не будет израсходовано 2 мл 0,1 н. водного раствора NaOH. Если раствор HCl в эфире окажется при титровании крепче, чем 0,2 н., его разбавляют абсолютным эфиром до требуемой концентрации, т. е. до 0,2 н.

Сухой хлористый водород получают при добавлении по каплям концентрированной серной кислоты к сухому хлористому натрию или хлористому аммонiu [21, 22]. Выделяющийся газ пропускают последовательно через склянку с концентрированной H_2SO_4 , через пустую склянку и затем уже направляют в склянку с абсолютным эфиром.

Фенолфталеин. Растворяют 1 г фенолфталеина в 100 мл 95%-ного этилового спирта.

Аргентометрический метод [18]

Навеску масла 3—5 г, взвешенную с точностью $\pm 0,005$ г, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл с прищипованным обратным водяным холодильником и растворяют в 50 мл изопропилового спирта. Вещества, трудно растворимые в изопропиловом спирте, растворяют в 10 мл хлорбензола. Добавляют в колбу 25 мл 0,1 н. раствора солянокислого коллидина, присоединяют обратный холодильник и кипятят содержимое в течение одного часа.

К полностью охлажденному раствору добавляют 50 мл дистиллированной воды и 10—20 мл петролейного эфира (до получения прозрачного раствора). Затем приливают 10 мл раствора декстрина и 10 капель конгорота в качестве индикатора. Прибавляя 2 н. раствор HNO_3 доводят рН испытуемого раствора до 3—5. При этом раствор окрашивается в оранжевый цвет.

Колбу ставят на магнитную мешалку, присоединяют к бюретке (см. рис. 358) и оттитровывают избыток HCl 0,1 н. раствором AgNO_3 до резкого перехода цвета содержимого колбы от розового к серо-голубому.

В аналогичных условиях проводят контрольное определение без навески масла.

Содержание оксианового кислорода в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V - V_1) N \cdot 1,60}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,1 н. раствора AgNO_3 , пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора AgNO_3 , пошедшее на титрование основной пробы;

N — нормальность раствора AgNO_3 ;

1,60 — коэффициент для выражения результата в процентах оксианового кислорода;

P — навеска масла в г.

Приготовление реактивов

Солянокислый коллидин. Пропускают сухой хлористый водород в течение трех-четырех часов в охлаждаемую льдом смесь, состоящую из 300 г бензола и 290 г коллидина (2,4,6-триметилпиридина). Выпавшие кристаллы отфильтровывают, взбалтывают с абсолютным диэтиловым эфиром и снова отфильтровывают, чтобы освободиться от примесей.

Хлористый водород получают, как указано на стр. 1005.

0,1 н. раствор солянокислого коллидина. Растворяют 15,78 г коллидина солянокислого ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$) в 1 л изопропилового спирта.

Декстрин. Готовят 2%-ный водный раствор.

Конгорот. Готовят 0,2%-ный водный раствор.

Бензол. Высушенный и перегнанный над металлическим натрием.

Абсолютный диэтиловый эфир получают, как описано на стр. 1005.

0,1 н. раствор AgNO_3 . Растворяют 17 г AgNO_3 в 1 л дистиллированной воды. Раствор хранят в бутылки из темного стекла или в бутылки из обычного стекла, завернутой в черную бумагу.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ПЕТРОЛЕЙНОМ ЭФИРЕ

Метод регистрирует [2] суммарное содержание полиоксикислот, продуктов омыления сополимерных веществ и образующихся при омылении жира продуктов конденсации некоторых карбоновых производных жирных кислот. Однако этот метод не дает представления о содержании в маслах насыщенных и ненасыщенных монооксикислот, определение которых имеет в некоторых случаях важное значение.

Суммарное содержание продуктов окисления, включая и монооксикислоты, можно определить с помощью метода распределительной колоночной хроматографии, описание которого приведено на стр. 267.

Для определения в коническую колбу емкостью 250 мл помещают $5 \pm 0,005$ г профильтрованного масла, добавляют 50 мл 2 н. спиртового раствора КОН и омыляют с обратным воздушным холодильником в течение часа. Затем холодильник отсоединяют, колбу погружают в водяную баню, и при нагревании удаляют спирт до полного исчезновения запаха. В колбу приливают 30 мл горячей дистиллированной воды и мыльный раствор переводят в делительную воронку, тщательно промывая колбу небольшими количествами горячей дистиллированной воды. В воронку приливают несколько капель метилоранжа и разлагают мыло при сильном встряхивании горячей 10%-ной HCl, которую прибавляют в небольшом избытке. После охлаждения в воронку приливают медленной струей 100 мл петролейного эфира (темпл. кип. до 60°). При этом содержимое воронки перемешивают круговыми движениями, чтобы предупредить образование комочков продуктов окисления. Воронку встряхивают несколько раз и оставляют на 12—14 ч. Во время отстаивания из раствора выпадают в виде хлопьев нерастворимые в петролейном эфире продукты окисления жирных кислот, которые сосредоточиваются на границе раздела эфирного раствора и водного кислого слоя. Кислый водный слой спускают из воронки, а петролейноэфирный экстракт фильтруют через бумажный фильтр. Делительную воронку и фильтр тщательно промывают петролейным эфиром до полного удаления неокисленных жирных кислот.

Нерастворимые в петролейном эфире продукты окисления остаются на стенках делительной воронки и на фильтре. Их растворяют порциями горячего этилового спирта. Спиртовой раствор пропускают через тот же фильтр в другую колбу или стаканчик и концентрируют на водяной бане до небольшого объема. Остаток переводят количественно в предварительно прокаленную и взвешенную фарфоровую чашечку или тигель с помощью небольших количеств диэтилового эфира. Растворители выпаривают и чашку (тигель) с содержимым (продукты окисления и минеральные соли) высушивают при 100° до постоянного веса. Взве-

шивания производят через 30 мин. Затем остаток прокаливают в муфельной печи в течение одного часа. По охлаждении чашку с золой взвешивают и снова прокаливают 30 мин.

Содержание продуктов окисления, свободных от минеральных веществ, вычисляют в процентах (x) по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100}{P},$$

где a — вес высушенных продуктов окисления в г;

b — вес зольного остатка в г;

P — навеска масла в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАРБАМИДНЫМ МЕТОДОМ

Мочевина обладает свойством образовывать в определенных условиях кристаллические «соединения включения» (комплексы) с нормальными жирными кислотами, спиртами жирного ряда, сложными эфирами и другими веществами (стр. 205). Полимерные соединения с сильно разветвленной углеродной цепью не образуют с мочевиной подобных комплексов и остаются в растворе [24, 25]. На этом свойстве основан карбамидный метод определения продуктов полимеризации и сополимеризации жирных кислот в жирах и маслах [26].

Для определения навеску жира $5 \pm 0,001$ г омыляют 25 мл 5%-ного спиртового раствора КОН в колбе с воздушным холодильником в течение одного часа. После охлаждения добавляют в колбу 25 мл дистиллированной воды и разлагают мыло разбавленной (1:1) соляной кислотой. Выделившиеся жирные кислоты извлекают в делительной воронке два раза диэтиловым эфиром, порциями по 25 мл. Объединенные эфирные экстракты промывают три-четыре раза водой до нейтральной реакции, высушивают обезвоженным сернокислым натрием и фильтруют во взвешенную колбу. Фильтр промывают эфиром, эфир отгоняют под вакуумом и жирные кислоты высушивают в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40°.

Навеску высушенных жирных кислот (около 5 г) заливают 50 мл 40%-ного горячего раствора мочевины в метиловом спирте. Смесь нагревают на водяной бане до получения прозрачного раствора. Раствор охлаждают и выдерживают в холодильнике в течение ночи (16—20 ч). Затем содержимое колбы быстро фильтруют через воронку Бюхнера, осадок промывают небольшими порциями охлажденного (0—4°) диэтилового эфира (фильтрат I), переносят в колбу и разрушают мочевиновые комплексы при нагревании с 25 мл воды, содержащей 4 г хлористого натрия.

Выделившиеся жирные кислоты снова дважды экстрагируют диэтиловым эфиром, промывают водой и после удаления растворителя высушивают в вакуум-сушильном шкафу и взвешивают.

Полученные жирные кислоты вторично обрабатывают горячим раствором мочевины из расчета 5 г мочевины и 10 мл метанола на 1 г жирных кислот. Раствор выдерживают в холодильнике. После отделения осадка на воронке Бюхнера соединяют фильтраты (I и II). Отгоняют под вакуумом растворители (метиловый спирт и эфир). Содержимое колбы растворяют в 20 мл диэтилового эфира, эфирный раствор отделяют и колбу споласкивают еще раз 20 мл эфира.

Объединенные эфирные вытяжки обезвоживают сульфатом натрия и фильтруют во взвешенную колбу. Фильтр промывают эфиром, растворитель из колбы удаляют под вакуумом и остаток высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса.

Содержание продуктов полимеризации вычисляют в процентах (х) к навеске жирных кислот по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{P},$$

где а — вес сухого остатка в г;

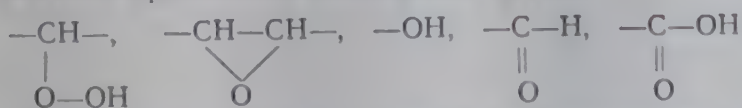
P — навеска жирных кислот в г.

Описанный метод дает лишь приблизительное представление о содержании продуктов полимеризации и сополимеризации в жирах вследствие трудности количественного отделения указанных соединений от неизмененных жирных кислот.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА ОКИСЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ [27, 28, 29]

При самоокислении жиров могут накапливаться, как указывалось выше, следующие кислородсодержащие соединения: перекиси, эпокси- и оксикислоты, карбонильные соединения и низкомолекулярные кислоты. Для определения направления окислительных процессов жиров и масел важно получить данные о кинетике образования указанных выше соединений в сопоставимых величинах.

Было предложено [27] содержание различных продуктов окисления выражать в процентах кислорода групп:



Вычисления кислорода в процентах производят по следующим формулам:

Кислород гидроперекисей (x_1):

$$x_1 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,00016 \cdot 100}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование основной пробы;
 V_1 — то же, пошедшее на титрование контрольной пробы;

0,00016 — титр 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, выраженный по кислороду;

P — навеска жира в г.

Определение гидроперекисей производят по методам, приведенным на стр. 992.

Кислород эпокисоединений (x_2). Определение оксиранового кислорода и вычисление x_2 описано на стр. 1002.

Кислород оксисоединений (x_3):

$$x_3 = \frac{V - (V_1 - V_2) \cdot 0,008 \cdot 100}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,5 н. раствора KOH , пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_1 — то же, пошедшее на титрование основной пробы;

V_2 — то же, пошедшее на титрование свободных жирных кислот;

0,008 — титр 0,5 н. раствора KOH , выраженный по кислороду;

P — навеска жира в г.

Определение выполняют по методике, изложенной на стр. 932. В данном случае навески жира для гидроксильного и кислотного числа должны быть одинаковыми.

Кислород карбонильных соединений (x_4):

$$x_4 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,008 \cdot 100}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,5 н. раствора HCl , пошедшее на титрование контрольной пробы;

V_1 — то же, пошедшее на титрование основной пробы;

0,008 — титр 0,5 н. раствора HCl , выраженный по кислороду;

P — навеска жира в г.

Определение производят по следующей методике [27]. Навеску $3-5 \pm 0,0002$ г исследуемого жира взвешивают в колбочку для ацелирования и растворяют в 10 мл спирто-эфирной (1:2) смеси. Прибавляют 1—2 капли метилоранжа и в случае окрашивания раствора в красный цвет нейтрализуют его 0,5 н. раствором KOH . Приливают в колбу пипеткой 20 мл раствора солянокислого гидроксиламина, помещают ее в кипящую водяную баню и прогревают с воздушным холодильником при умеренном кипении содержимого в течение 5 мин. Затем титруют горячий раствор 0,5 н. раствором HCl в присутствии индикатора метилоранжа. В таких же условиях выполняют контрольное определение без навески жира.

Приготовление раствора солянокислого гидроксиламина. Растворяют 20 г солянокислого гидроксиламина в 40 мл воды, добавляют 400 мл 96%-ного этилового спирта, 300 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого калия, тщательно перемешивают и фильтруют. Раствор неустойчив при хранении, поэтому его готовят каждый раз перед работой.

Кислород карбоксильных соединений (x_5):

$$x_5 = \frac{(V + V_1) \cdot 0,0032 \cdot 100}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН, пошедшее на титрование летучих жирных кислот;
 V_1 — количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН, пошедшее на титрование водорастворимых жирных кислот;
0,0032 — титр 0,1 н. раствора КОН, выраженный по кислороду;
 P — навеска жира в г.

Определение выполняют, как описано ниже.

Навеску 5—10 г жира (в зависимости от предполагаемого кислотного числа) взвешивают с точностью $\pm 0,0002$ г по разности весов в колбу Вюрца. Прибавляют 1 мл дистиллированной воды, соединяют колбу с парообразователем и отгоняют свободные летучие жирные кислоты со скоростью 1 мл/мин. Когда соберется 400 мл дистиллята, перегонку прекращают, холодильник промывают 20 мл нейтрального этилового спирта, спуская его в приемную колбу, и раствор жирных кислот титруют 0,1 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Оставшуюся в колбе Вюрца водно-масляную эмульсию переносят количественно в делительную воронку емкостью 100 мл с помощью горячей дистиллированной воды. Извлекают водорастворимые кислоты горячей водой (около 90°) порциями по 50 мл восемь раз. Каждый раз после встряхивания с водой смесь оставляют до разделения слоев. Затем нижний водный слой фильтруют через двойной фильтр для удерживания масляных капель. Объединенную водную вытяжку водорастворимых кислот титруют 0,1 н. раствором КОН.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ МАСЛА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В СЕМЕНАХ

Некоторые продукты окисления, например гидроперекиси, являются весьма лабильными соединениями, поэтому определение их в масле, содержащемся в семенах, следует проводить в специальных условиях, которые изложены ниже.

Из измельченной пробы семян отбирают 30 г в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют в колбу тройное количество (90 мл) перегнанного хлороформа и встряхивают на лабораторном встряхивателе (см. т. 2, рис. 50) в течение часа или оставляют настаиваться в течение трех часов при периодическом перемешивании через каждые 15 мин.

По истечении указанного времени хлороформную вытяжку профильтровывают через складчатый фильтр и отбирают пипеткой аликвотные части (по 10 мл) в 3 колбы: для определения

перекисного числа, кислотного числа и содержания оксиранового кислорода. Одновременно отбирают такое же количество хлороформной мисцеллы в предварительно высушенную до постоянного веса и взвешенную колбу для определения навески масла.

Определение перекисного числа

В колбу с раствором масла в хлороформе добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл насыщенного водного раствора (приблизительно 50%-ного) йодистого калия. В дальнейшем поступают так, как указано на стр. 993.

Определение кислотного числа

К раствору масла в хлороформе добавляют 5 мл нейтрального этилового спирта и смесь оттитровывают 0,1 н. раствором КОН. При таком же соотношении спирта и хлороформа оттитровывают контрольную пробу без масла. Количество щелочи, пошедшее на нейтрализацию контрольной пробы, учитывают при вычислении кислотного числа масла. Расчет производят по формуле, приведенной на стр. 890.

Определение оксиранового кислорода

Из колбы с раствором масла отгоняют хлороформ, а к оставшемуся маслу добавляют 5 мл хлорбензола и выполняют анализ, как указано на стр. 1002.

Определение навески масла

Из взвешенной колбы с навеской раствора масла отгоняют хлороформ и высушивают остаток масла до постоянного веса. Количество масла в колбе (x) в граммах находят по формуле

$$x = V_1 - V_2,$$

где V_1 — вес колбы с высушенным маслом;

V_2 — вес пустой колбы.

Полученное количество масла подставляют в формулы при вычислении перекисного и кислотного чисел масла и при определении содержания оксирановых производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ржехин В. П. Доклад по совокупности выполненных работ на соискание ученой степени доктора техн. наук. М., 1964.
2. Ржехин В. П., Погонкина Н. И. Масл.-жир. пром-сть, 1958, № 10, стр. 6—9.
3. Ляковская Ю. Н., Пикульская В. И. Методы исследования окислительной порчи жиров. М., ГОСИНТИ, 1960.

4. Chapman R. A., McFarlane W. D. *Can. J. Res.*, **B21**, 1943, 133—139.
 5. Lips A., Chapman R., McFarlane W. *Oil and Soap*, **20**, 1943, 240.
 6. Hartman L., Hooker C. N., Watt H. E. *New Zealand j. Sci. Technol.*, **35**, 1954, 307.
 7. Barnard D. and Hargrave K. R. *Anal. Chim. Acta*, **5**, 1951, 476—488.
 8. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Воронова Э. К., Соловьева И. А. *Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров*, вып. 21, Л., ВНИИЖ, 1961, стр. 138—153.
 9. Schmidt H. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*. 1959, № 2, 127—133.
 10. Wilbur K. M., Bernheim F. u. Shapiro O. W. *Arch. Biochem. Biophys.*, **24**, 1949, 305.
 11. Sinnhuber R. O., Yu T. C. *Food Research*, **23**, 1958, 6, 626.
 12. Kurtz G. W., Price E. F., Patton S. J. *Dairy Sci.*, **34**, 1951, 484.
 13. Yu T. C., Sinnhuber R. O. *Food Technology*, **11**, 1957, 2, 104.
 14. Holm U., Ekbohm K., Wode G. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **34**, 1957, 12, 606—609.
 15. Möller P. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 1958, 6, 465.
 16. O'Daniel L. and Parson L. *Oil and Soap*, **20**, 1943, 4, 72.
 17. Swern D., Findley T. W., Billen G. N., Scanlan J. T. *Anal. Chem.*, **19**, 1947, 6, 414.
 18. Krull L. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 1959, 3, 223—227.
 19. Durbetaki A. J. *Anal. Chem.*, **28**, 1956, 2000; *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **34**, 1957, 9, 476.
 20. Дроздов Н., Матеранская Н. *Мясная индустрия*, 1954, № 3, стр. 50.
 21. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. *Чистые химические реактивы*, М., Госхимиздат, 1955.
 22. Физер Л. *Сб. «Современные методы эксперимента в органической химии»* М., Госхимиздат, 1960, стр. 342.
 23. *Технохимический контроль и учет производства в маслосырьевой и жироперерабатывающей промышленности*. Т. 1. М., Пищепромиздат, 1958.
 24. Каррер П. *Курс органической химии*. Л., Госхимиздат, 1962, стр. 288.
 25. Тютюнников Б. Н. *Химия жиров*. М., «Пищевая промышленность», 1966, стр. 185.
 26. Sahasrabudhe M. K., Bhalerao V. R. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **40**, 1963, 12, 711—712.
 27. Иванов С. А. *Канд. диссертация*, НРБ, Пловдив, 1965.
 28. Иванов С. А. *Научни трудове на ВПИ*, Пловдив, Т. II, 1964, Кн. 1, 71.
 29. Иванов С. А. *Научни трудове на ВИХВП*, Пловдив, т. VIII, 1961, кн. 2, 155.
 30. Кейл Б. *Лабораторная техника органической химии*. М., «Мир», 1966, стр. 600.
-

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТОЙКОСТИ ЖИРОВ И МАСЕЛ К ОКИСЛЕНИЮ

При самоокислении жиров и масел образование перекисных соединений идет в начале процесса очень медленно. Через некоторый промежуток времени скорость накопления перекисей резко возрастает (см. рис. 355).

В некоторых случаях при достижении определенного содержания перекисных соединений наблюдается снижение их количества, что объясняется преобладанием скорости распада перекисей над скоростью их накопления [1]. Скорость накопления перекисных соединений можно увеличить повышением температуры, облучением, продуванием воздуха и т. п.

Начальный период окисления, в течение которого скорость накопления перекисей очень мала, называется индукционным. По продолжительности индукционного периода, выраженного в единицах времени, можно судить о стойкости к окислению различных видов жиров и масел. На практике применяют следующие критерии сравнительной стойкости жиров к окислительным агентам [2]:

а) продолжительность окисления в стандартных условиях в часах до достижения перекисного числа, равного 0,5% йода для растительных масел и 0,1% йода для животных жиров;

б) приращение перекисного числа (Ап.ч.) за определенный промежуток времени, например за один час, при окислении масла в стандартных условиях;

в) величину антиокислительного эффекта

$$\text{АОЭ} = \frac{t_1}{t_2},$$

где t_1 — время окисления испытуемого масла до достижения перекисного числа, равного 0,5 или 0,1% йода;

t_2 — то же для контрольного образца (масло, принимаемое за эталон сравнения);

г) антиокислительную активность

$$AOA = \frac{T_1}{T_2},$$

где T_1 — продолжительность индукционного периода испытуемого масла в ч;

T_2 — то же для контроля.

Для определения стойкости жиров и масел применяют несколько различных методов в зависимости от свойств испытуемого жира и назначения исследования.

Ускоренное определение стойкости к окислению жиров и масел, не содержащих фосфатидов (или содержащих их в небольших количествах), удобно выполнять методом активного кислорода при температуре 80—100°. Этим же методом обычно пользуются при определении сравнительной эффективности синтетических и натуральных ингибиторов окисления. Однако результаты, полученные с помощью этого метода при повышенных температурах, не всегда могут быть перенесены, как указывалось выше (стр. 976), на жиры и масла, хранящиеся обычно при более низких температурах.

Для получения ускоренными методами более достоверных данных о стойкости жиров при комнатной температуре можно пользоваться методом, основанным на определении перекисного числа через определенные промежутки времени в образцах жира, выдерживаемых на рассеянном свете и при комнатной температуре в чашечках Петри одинакового диаметра. Такой метод может быть также использован для ускоренного определения стойкости не только жидких масел, но и жиров твердых при комнатной температуре.

Однако и этот метод дает условные результаты и может с успехом применяться лишь для определения сравнительной стойкости различных жиров и масел, а также сравнительной эффективности различных антиокислителей [1, 2, 3].

Вполне понятно, что самые достоверные данные о стойкости жиров и эффективности антиокислителей могут быть получены при определении кинетики нарастания перекисей в маслах и жирах, хранящихся в реальных условиях, хотя ответ на поставленный вопрос в этом случае может быть получен лишь по истечении продолжительного времени. При применении такого метода нельзя ограничиваться наблюдением за изменением только перекисных чисел масел. Необходимо одновременно определять органолептические показатели масла.

Ниже дается описание некоторых ускоренных методов определения стойкости жиров и масел к окислению.

МЕТОД АКТИВНОГО КИСЛОРОДА

Метод основан на продувании воздуха с постоянной скоростью через фиксированный слой масла при повышенной постоянной

температуре и на определении через равные промежутки времени перекисных чисел масла. Метод активного кислорода обычно применяется в двух вариантах [1, 2, 3, 4].

Определение стабильности жира с применением одной ячейки для продувания воздуха через слой масла

Определение выполняют в приборе, изображенном на рис. 359.

После сборки прибора производят калибрование манометрической трубки реометра (рис. 360) по расходу воздуха в единицу времени, пользуясь газовыми часами. При этом отмечают уровень столба жидкости в манометрической трубке при прохождении воздуха со скоростью 8 л/ч.

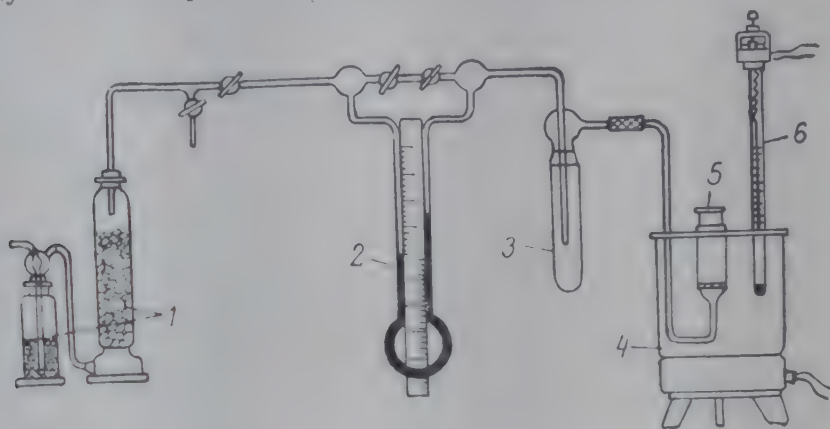


Рис. 359. Установка для определения стабильности жиров с применением одной ячейки

1 — склянки с осушителями воздуха, наполненные последовательно силикагелем (смоченным концентрированной серной кислотой) и хлористым кальцием; 2 — капиллярный реометр; 3 — предохранительная склянка; 4 — глицериновая баня; 5 — ячейка для окисления масла; 6 — контактный термометр

Определение индукционного периода испытуемого масла производят следующим образом.

Предварительно нагревают глицериновую баню с ячейкой для окисления масла до температуры опыта (80°). В ячейку (рис. 361), соединенную с воздушной системой, начинают подавать заданное количество воздуха (8 л/ч). Взвешивают на технических весах в маленьком химическом стаканчике 50 г исследуемого жира или масла, у которого предварительно определяют перекисное число, подогревают его до 80° на водяной бане, затем быстро выливают в ячейку для окисления. Через определенные фиксируемые промежутки времени из ячейки отбирают пипеткой около 1 мл жира в предварительно взвешенную колбу с притертой пробкой и после охлаждения (в эксикаторе) колбу вновь взвешивают. По разности находят вес отобранной пробы и определяют перекисное число обычным путем (стр. 993).

Периодичность отбора проб зависит от вида жира и величины исходного перекисного числа. В большинстве случаев при окислении растительных масел отбор проб вначале производят каждые один-два часа до возрастания перекисного числа приблизительно в два раза, а далее каждые 20—30 мин. Пробы животных жиров, обладающих меньшей стабильностью, отбирают вначале каждые 30—60 мин, а затем каждые 20—30 мин. Всего из ячейки отбирают не более 8—10 проб.

Результаты определений представляют в виде кривой в координатах перекисное число—время окисления (см. рис. 355). Про-

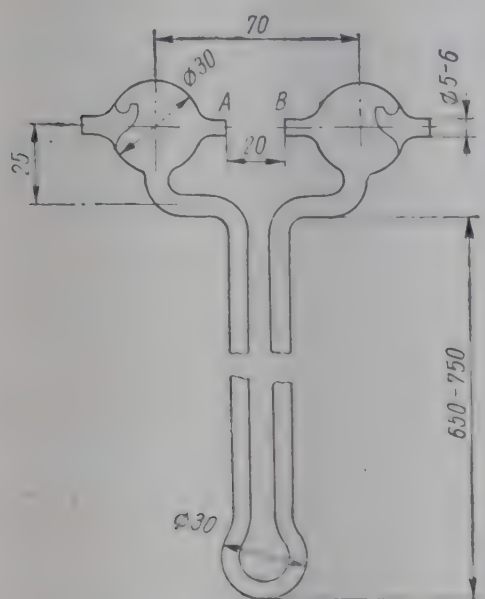


Рис. 360. Капиллярный реометр

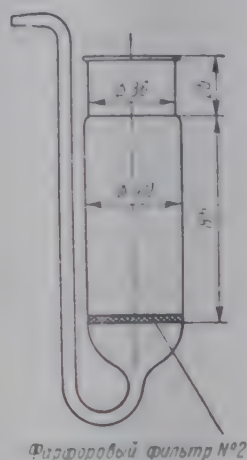


Рис. 361. Стекляная ячейка для окисления масла

должительность индукционного периода (в часах) характеризуют отрезком абсциссы, ограниченным началом координат и перпендикуляром, опущенным из точки перегиба кривой.

При необходимости остановить опыт следует, не прекращая подачи воздуха, вылить жир из ячейки в тот же стаканчик, в котором он был вначале расплавлен. Жир и ячейку на время перерыва опыта ставят в холодильник. Метод требует большой тщательности и аккуратности для достижения воспроизводимых результатов. Источником ошибок часто является различная степень очистки ячеек и недостаточная стабильность температуры глицериновой бани. Очистку ячеек и пипеток следует производить сразу же после окончания опыта. Ячейки промывают сначала растворителем (бензин, петролейный эфир, ацетон или др.), а затем горячим 1—2%-ным раствором синтетического моющего средства, состоящего из 50 г метасиликата, 50 г триполифосфата натрия, 30 г сульфанола ИП-1. Промывку ячеек горячим раствором моющего средства и затем холодной водопроводной водой удобно производить с помощью водоструйного насоса. Про-

мывка от моющего средства должна производиться тщательно и многократно даже после прекращения вспенивания промывных вод. Последние промывки следует производить дистиллированной водой.

Не рекомендуется производить очистку окислительной аппаратуры хромовой смесью, так как следы ее трудно отмываются и могут являться потенциальным источником получения ошибочных результатов.

Определение стабильности жира в специальном многоячейковом аппарате

Более совершенным может быть определение относительной стабильности жиров в специальном аппарате, в котором автоматически поддерживается постоянная температура окисляемого образца и обеспечивается равномерное распределение заданного количества воздуха от общего источника к каждому из одновременно испытываемых образцов.

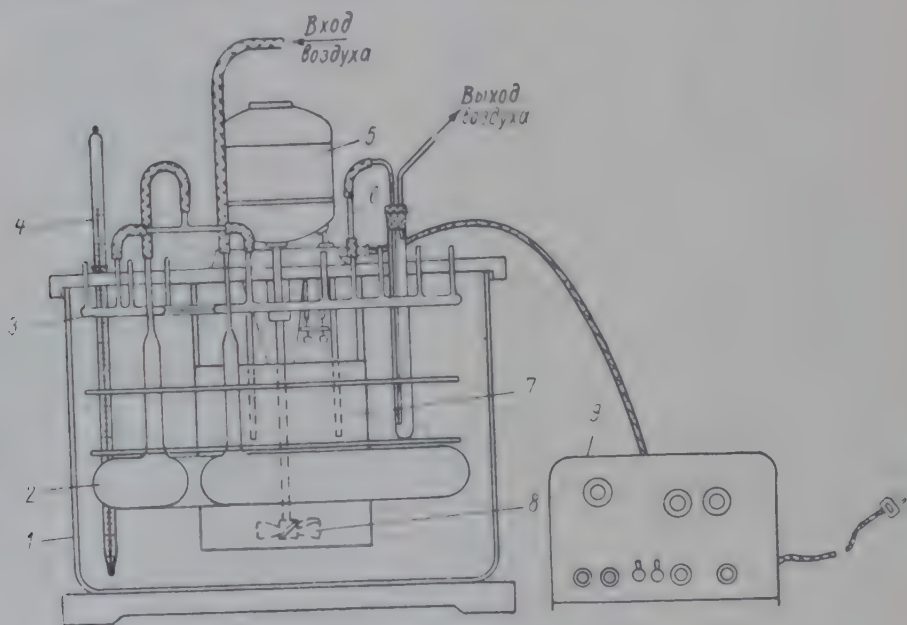


Рис. 362. Многоячейковый аппарат для определения стабильности жиров (фирма E. H. Sargent and Co, U.S.A.):

1 — масляная баня; 2 — кольцевой коллектор предварительного нагрева воздуха; 3 — распределительный коллектор воздуха; 4 — термометр; 5 — электродвигатель; 6 — капилляр; 7 — электронагреватели различной мощности; 8 — мешалка; 9 — терморегулирующее и термостатирующее устройство

Аппарат очень удобен в эксплуатации и применим для разных целей, например: для изучения стабильности отдельных видов жиров; сравнения относительной стабильности нескольких одновременно испытываемых образцов; изучения кинетики окис-

ления и изучения эффективности действия антиокислителей. Он (рис. 362) состоит из следующих основных частей: масляной бани с внешним металлическим каркасом 1; системы нагревателей 7 на 400, 250 и 150 в с терморегулятором; центральной мешалки 8 для перемешивания термостатирующей жидкости; крышки со штативом для пробирок с образцами; системы обогрева 2 и распределения 3 воздуха.

Воздух от компрессора мембранного типа (компрессор развивает давление до $1,8\text{--}2\text{ кгс/см}^2$ с производительностью $28\text{--}30\text{ л/мин}$) промывается последовательно в двух колонках, заполненных 2%-ным раствором бихромата калия в 1%-ном растворе серной кислоты и дистиллированной водой (на рис. 362 не показаны).

Механически увлеченная влага воздуха осаждается при прохождении через склянку Вульфа, наполненную стеклянной ватой. Очищенный таким образом воздух поступает для предварительного нагрева в кольцевой коллектор 2, помещенный на дне термостатированной бани.

Расход воздуха измеряется при помощи реометра перед поступлением в коллектор предварительного нагрева.

Термостатированная баня 1 представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 300 мм и высотой 250 мм, изготовленный из толстостенного термостойкого стекла и заполненный минеральным маслом № 2 (веретенным). Обогрев бани осуществляется с помощью трех электронагревателей 7 различной мощности, укрепленных на одной основе с мешалкой 8 и электродвигателем 5. Включение и выключение нагревателей осуществляется с помощью специального терморегулирующего и термостатирующего устройства 9.

Нагретый в нижнем коллекторе воздух поступает в общий распределительный коллектор 3 с впаянными в него двадцатью отводами. Каждый из отводов с помощью резиновой трубки соединен почти вплотную с точно калиброванным капилляром 6. Калиброванные капилляры, обеспечивающие равномерный и одинаковый (по 8 л/ч) расход воздуха, соединены резиновыми шлангами соответствующих размеров со стеклянными трубками, погруженными в пробирки с аэрируемыми образцами масел. Пробирки (рис. 363) и трубки изготовляют из термостойкого стекла. На пробирки наносят метку на уровне 20 мл.

Окисление чаще всего ведут либо при 80° , либо при $97,7^\circ$. В тех случаях, когда испытываются масла с большим периодом

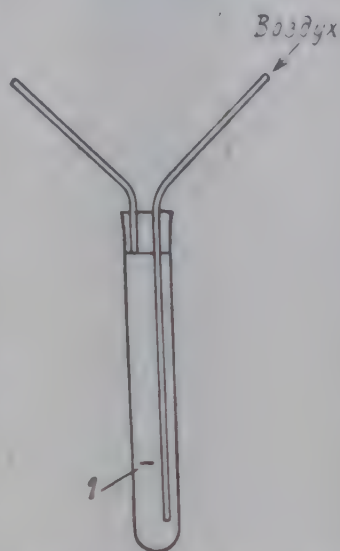


Рис. 363. Пробирка для окисления масла:

1 — уровень наполнения маслом

ингибированного окисления, процесс можно вести при более высокой температуре (110°). В некоторых случаях можно пользоваться для сравнения результатов определения продолжительности индукционного периода, полученных при $97,7^{\circ}$ и 110° , приближенной эмпирической формулой [3]

$$x = 2,5 x_1,$$

где x — индукционный период масла, определенный при $97,7^{\circ}$,
в ч;
 x_1 — индукционный период масла, определенный при 110° ,
в ч.

Использование режима при 110° сокращает время испытания, но снижает чувствительность метода, поэтому он может быть использован лишь для жиров, у которых индукционный период не менее 3 ч.

До начала аэрации нагревают баню до заданной температуры. Испытуемые жидкие масла или предварительно расплавленные твердые жиры аккуратно заливают в пробирки до метки (см. рис. 363). Размер пробирок 25×200 мм. Пробирки закрывают резиновыми пробками с трубками для продувания воздуха.

Пробирки с испытуемыми маслами перед погружением в термостат помещают на 5 мин в стакан с кипящей водой, чтобы нагреть масло до температуры опыта. Затем их быстро, но тщательно обтирают фильтровальной бумагой, погружают в термостат, подключают к воздушной системе и записывают время начала опыта.

Для удобства контроля за окисляемыми образцами рекомендуется помещать пробирки в термостат с интервалами 10—15 мин. Для каждого образца следует брать по крайней мере две-три пробы, из которых одна используется для получения предварительных данных. Интервалы между началом окисления параллельных проб желательно делать не менее одного часа, чтобы иметь время для более точной фиксации конца индукционного периода.

Из каждой пробирки можно отбирать не более 4 проб по 1 г. Определение перекисного числа в отобранных пробах производят немедленно после охлаждения их до комнатной температуры.

В случае проведения эксперимента с целью изучения кинетики окисления все пробирки заполняют одним и тем же образцом и отбирают пробы через каждые 0,5, 1 или 2 ч в зависимости от предполагаемой стойкости жира. В отобранных пробах, в этом случае, кроме перекисного числа определяют поглощение при $\lambda = 232$ мμ и другие интересующие в каждом отдельном случае показатели (тиобарбитуровое число, карбонильное число и др.).

По полученным данным ряда перекисных чисел строят график, как описано выше, и определяют индукционный период испытуемого масла.

Присутствие следов влаги в воздухе, поступающем на аэрацию обычных пищевых масел, не оказывает существенного влияния на величину индукционного периода.

В случае же изучения стабилизирующего действия антиоксидантов специальная осушка воздуха необходима, так как некоторые из них (например, нордигидрогваяретовая кислота, гваяколовая смола, токоферолы и др.) чувствительны к влаге.

Для анализа пенящихся масел в этом аппарате можно рекомендовать применение специальных пробирок (рис. 364), в которых пена гасится слабым потоком воздуха, выходящего через 3-миллиметровую щель в рубашке трубки для продувания воздуха.

Очистку и мытье пробирок после окисления производят так же, как указано на стр. 1017.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКОСТИ ЖИРОВ И МАСЕЛ ПУТЕМ НАГРЕВАНИЯ ИХ В ТЕРМОСТАТЕ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Определение стойкости жиров и масел по отношению к кислороду можно выполнять двумя способами.

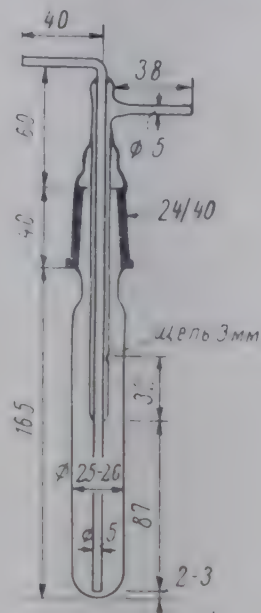


Рис. 364. Пробирка для окисления пенящихся масел

Определение индукционного периода

В несколько стеклянных бюксов диаметром 45 мм помещают по 6 г масла или жира и ставят в термостат, нагретый до 100°. Температуру шкафа снижают до 80° и выдерживают бюксы при этой температуре определенное время: первый бюкс — 2 ч, второй — 4 ч, третий — 5 ч, четвертый — 6 ч и т. д. Через установленное время вынимают каждый бюкс, охлаждают его в эксикаторе и определяют перекисное число находящегося в нем масла. Затем строят кривую изменения перекисных чисел масла во времени и определяют продолжительность индукционного периода в часах (стр. 1017).

Определение приращения перекисного числа в единицу времени

В бюксы одинакового диаметра (45—46 мм) наливают примерно по 9 г испытуемых масел с таким расчетом, чтобы удельная поверхность соприкосновения масла с воздухом составляла 1,85 см²/г¹. Далее бюксы с маслом помещают в предварительно

¹ Удельную поверхность (S) рассчитывают по формуле $S = \frac{\pi r^2}{P}$, где P — навеска масла в г.

нагретый термостат и выдерживают при температуре 120° в течение 5 ч. По истечении времени бюксы вынимают, ставят в эксикатор и после охлаждения до комнатной температуры определяют перекисное число масел. Одновременно определяют перекисное число исходных масел. На основании полученных данных вычисляют приращение перекисного числа масел (Δ п.ч.) за один час по формуле

$$\Delta \text{ п. ч.} = \frac{x_1 - x}{5},$$

где x_1 — перекисное число прогретого масла;
 x — перекисное число исходного масла.

По приращению перекисного числа в единицу времени можно судить о стойкости масла по отношению к окислительным агентам [5].

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКОСТИ ЖИРОВ И МАСЕЛ ПУТЕМ ВЫДЕРЖИВАНИЯ ИХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Масло или жир (примерно по 30 г) помещают в чашки Петри, так чтобы высота слоя составляла 4—5 мм, а поверхность контакта масла с воздухом 2,8 см²/г. Чашки с маслом или жиром ставят в застекленный шкаф, находящийся на северной стороне помещения, и хранят на рассеянном свете при комнатной температуре.

Периодически, через 15 дней (для животных жиров через 10 дней), вынимают очередную чашку Петри, перемешивают содержимое и отбирают среднюю пробу масла или жира (из каждой чашки отбирают пробу только один раз). В пробе определяют перекисное число и в случае необходимости другие показатели степени окисленности масла (в том числе органолептические).

Перед началом испытания эти же показатели определяют в исходных образцах. Затем на основании полученных данных строят график зависимости приращения перекисных чисел от времени хранения масла в сутках и устанавливают продолжительность индукционного периода испытуемого образца.

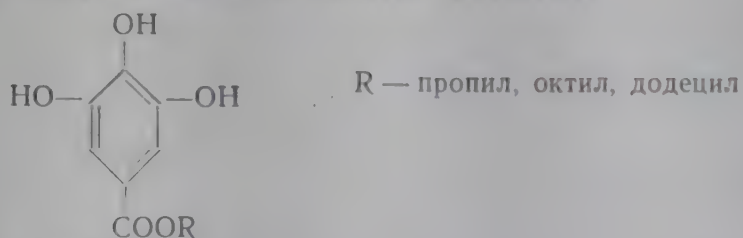
ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров, М., Пищепромиздат, 1961.
2. Слозина Г. З., Ржехин В. П., Горяева Л. Н. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 25, Л., ВНИИЖ, 1965, стр. 439—444.
3. Bartlett R. W., Dollear F. G. and al. J. Amer. Oil Chem. Soc., 34, 1957, № 8, 394—398.
4. Технохимический контроль и учет производства в маслодобывающей и жиросперерабатывающей промышленности, т. 1, М., Пищепромиздат, 1958.
5. Ржехин В. П., Погонкина Н. И., Воронова Э. К. Тр. Всес. н.-и. ин-т жиров, вып. 19, Л., ВНИИЖ, 1959, стр. 276—285.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ В ЖИРАХ И МАСЛАХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ И КОНСЕРВАНТОВ

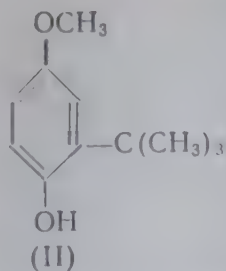
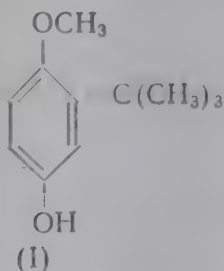
Для стабилизации пищевых продуктов наряду с природными антиокислителями (токоферолы, сезамол, кверцетины и др.) применяют различные синтетические антиокислители, среди которых наибольшее распространение получили пропил-, октил- и додецилгаллаты, бутилоксианизол (БОА)¹, бутилокситолуол (БОТ)¹ и др. [1].

Галлаты — сложные эфиры галловой кислоты и соответствующего спирта — имеют общую формулу



В табл. 222 приведены некоторые характеристики галлатов.

Бутилоксианизол (БОА) представляет собой смесь двух изомеров: 2-трет.-бутил-4-оксанизола (3-трет.-бутил-4-метоксифенол) (I) и 3-трет.-бутил-4-оксанизола (2-трет.-бутил-4-метоксифенол) (II):



¹ Применение этих антиокислителей разрешено приказом Министерства здравоохранения СССР № 1231319 от 8/II 1960 г.

Изомер (II) отличается большей антиокислительной активностью. Соотношение изомеров в смеси различно и зависит от способа получения БОА.

Пищевой бутилоксианизол — кристаллическое вещество белого цвета, температура плавления 48—55°; растворимость при 25° в этаноле — 25%; в пропиленгликоле — 50%; в воде нерастворим.

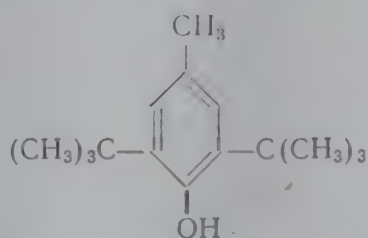
Таблица 222

Наименование ингибитора	Формула	Состояние	Температура плавления в °С	Растворимость 1 г галлатов в мл растворителя			
				Вода	Этанол	Диэтиловый эфир	Пропиленгликоль
Пропилгаллат	$C_{10}H_{12}O_5$	Кристаллы белого цвета	146—148 *	300	3,5	3,5	3,5
Октилгаллат	$C_{15}H_{22}O_5$	Кристаллы кремового цвета	99—101,5**	Нерастворим	2,5	3,0	7,0
Додecilгаллат	$C_{17}H_{30}O_5$	То же	95—97,5**	Нерастворим	3,5	4,0	60

* После высушивания при 110° в течение 4 ч.

** После высушивания при 60° в течение 4 ч.

Бутилокситолуол (БОТ) — является 2,6-ди-трет-бутил-п-крезолом



Он представляет собой кристаллы белого цвета без запаха; температура плавления 70°; растворимость при 20° в метаноле — 20%; в этаноле — 20%; в бензоле — 40%; в петролейном эфире — 50%; в воде нерастворим.

В зависимости от способа получения и степени чистоты препарат БОТ называется ионолом (Ionol CP), антиоксидантом АС-3, антиоксидантом АС-1, антиоксидантом ДБПК (DBPC) и др.

Ингибирующим действием обладают как отдельные антиокислители, так и их смеси, приготовленные таким образом, что действие одного антиокислителя дополняет и усиливает действие другого. Часто природные и синтетические антиокислители используют в смеси с веществами — синергистами, которые не обладают достаточными антиокислительными свойствами, но усиливают

ингибирующую активность антиоксидантов (стр. 980). К ним относятся лимонная и аскорбиновая кислоты, а также их производные.

Перечисленные синтетические антиоксиданты являются производными фенола и обладают токсическими свойствами (табл. 223), поэтому их эффективные концентрации должны быть ниже токсических уровней.

Таблица 223 [2]

Наименование антиоксиданта	Минимальная токсичная доза в мг на 1 кг веса крысы	LD ₅₀ в мг на 1 кг веса крысы	LD ₁₀₀ в мг на 1 кг веса крысы
Бутилоксианизол	1000	2900	4500
Бутилокситолуол	500	2450	3500
Пропилгаллат	500	2600	3500

Количество антиоксидантов в пищевых маслах, жирах и приготовленных из них продуктах не должно превышать 0,02 %.

В качестве консервантов, предотвращающих плесневение маргарина и других пищевых продуктов, применяют бензойную кислоту (см. т. 3, стр. 322) и бензоат натрия. В маргарин, предназначенный для длительного хранения, вводят 0,01—0,07 % бензоата натрия.

Для определения антиоксидантов применяют колориметрический [1, 4, 5, 6] и спектрофотометрический методы [1, 3].

В основе количественного определения антиоксидантов колориметрическим методом лежат различные окислительно-восстановительные реакции с применением фосфорно-молибденовой кислоты, хлорного железа в присутствии α, α' -динитридила или 2,6-дихлорхинонхлоримида. Эти реакции, за исключением последней, специфической для бутилоксианизола, являются характерными для всех антиоксидантов фенольного типа. Поэтому указанные реагенты могут быть использованы для количественного определения антиоксидантов после проведения соответствующих качественных реакций (стр. 1030).

Использование спектрофотометрического метода основано на специфичности ультрафиолетовых спектров поглощения антиоксидантов фенольного типа. Достаточно высокие коэффициенты поглощения (табл. 224) обеспечивают необходимую чувствительность метода, а различие в спектрах (рис. 365, 366) позволяет производить одновременно определение состава многокомпонентных смесей антиоксидантов.

Колориметрическому и спектральному определению антиоксидантов в жирах и маслах должно предшествовать выделение их из пробы путем экстракции растворителем, перегонки с перегретым паром или путем хроматографического разделения.

Таблица 224*

Наименование соединения	Растворитель	$\lambda_{\max}$, мμ	$E_{\max}$	$\lambda_{\min}$, мμ	$E_{\min}$
Пропилгаллат	Подкисленная вода (рН = 2,5)	272	540	240	100
»	72%-ный спирт	276	478	240	85
Октилгаллат	То же	276	378	240	65
Додецилгаллат	»	276	330	240	70
Бутилоксианизол . . .	»	290	211	252	13,8
Бутилокситолуол . . .	»	278	78	246	8,5
»	Гептан	276	121	246	10
Аскорбилстеарат . . .	72%-ный спирт	250	72	—	—
Аскорбиновая кислота	То же	265	510	—	—
»	Подкисленная вода (рН = 2,5)	242	565	—	—

* Данные ВНИИЖа.

Экстракция основана на различной растворимости антиокислителей в воде, водном спирте, петролейном эфире, гексане, гептане и циклогексане, свободных от ароматических соединений. Бутилокситолуол может быть выделен из жира только перегонкой с перегретым паром.

При определении антиокислителей в маслах и жирах спектрофотометрическим методом необходимо учитывать влияние фона, обусловленного поглощением тех веществ, которые экстрагируются из пробы вместе с антиокислителями.

Для гидрированных жиров, большинства рафинированных растительных масел и рыбьих жиров характер спектров фона одинаков, поэтому отношение оптических плотностей при двух выбранных длинах волн для различных проб будет близким.

Преимуществом спектрального метода перед колориметрическим является его большая чувствительность и возможность одновременного определения состава сложных смесей антиокислителей и синергистов. Погрешность при определении тем и другим методом обусловлена в основном потерями при извлечении антиокислителей из пробы и составляет около 10% от измеряемой величины.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ И СОСТАВА ИХ СМЕСЕЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для определения степени чистоты антиокислителя готовят раствор 0,001—0,003 г антиокислителя в 100 мл 72%-ного этилового спирта. Измеряют спектр раствора относительно раствори-

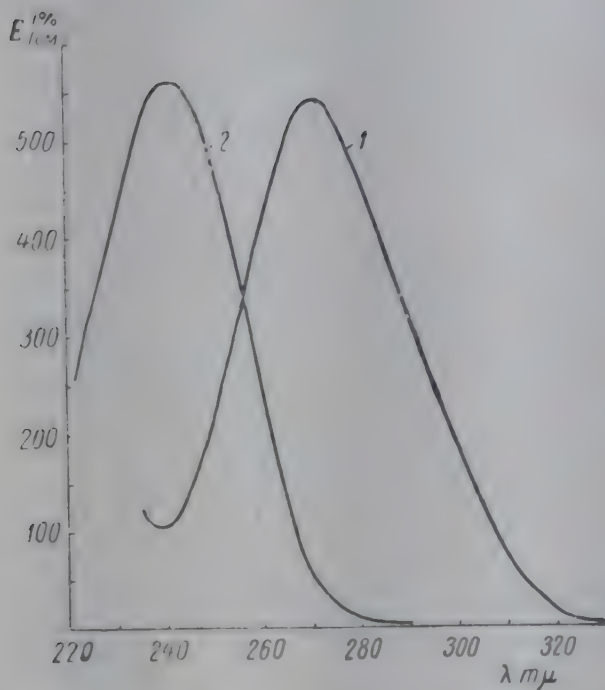


Рис. 365. Спектры поглощения растворов в под-
кисленной воде ($\text{pH} \approx 2,5$);
1 — пропилгаллата, 2 — аскорбиновой кислоты

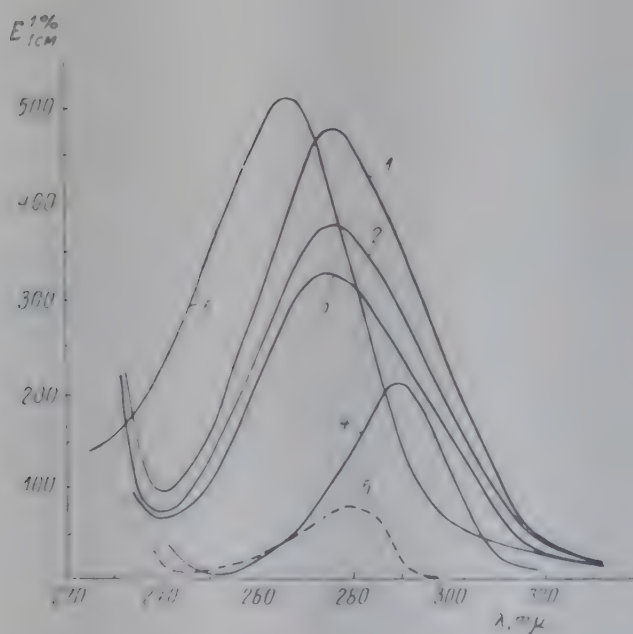


Рис. 366. Спектры поглощения растворов в 72%-ном
этиловом спирте
1 — пропилгаллата; 2 — октилгаллата; 3 — додецилгал-
лата; 4 — бутилоксанизола; 5 — бутилокситолуола;
6 — аскорбиновой кислоты

теля на спектрофотометре СФ-4 в кювете толщиной 1 см в интервале 240—320 мμ через 1—2 мμ. Определяют оптическую плотность (D_λ) в максимуме и минимуме полосы поглощения и вычисляют коэффициент поглощения (E) по формуле

$$E = \frac{D_\lambda}{C \cdot d},$$

где C — количество анализируемого вещества в 100 мл раствора;
 d — толщина кюветы ($d = 1$ см).

Если значения коэффициентов поглощения в максимуме и минимуме полосы поглощения отличаются от указанных в табл. 224, то вычисляют содержание антиокислителя в пробе в процентах по формуле

$$x = \frac{E_{\text{изм}} \cdot 100}{E_{\text{ст}}}.$$

Если спектр пробы не соответствует спектру индивидуального антиокислителя по ширине полосы поглощения, положению максимума и минимума и величинам коэффициентов поглощения в этих точках, то проба представляет собой смесь антиокислителей.

Для анализа смеси, состоящей из галлата и БОА, готовят раствор $\approx 0,002$ г вещества в 100 мл 72%-ного спирта. Измеряют спектр раствора на спектрофотометре СФ-4 в интервале 240—320 мμ и вычисляют оптическую плотность раствора D_{276} и D_{290} при длинах волн 276 и 290 мμ, соответствующих положению максимумов поглощения галлатов и БОА. На основании полученных значений вычисляют по формулам (1 и 2) содержание антиокислителей, пользуясь значениями коэффициентов поглощения индивидуальных антиокислителей, приведенными в табл. 225.

Таблица 225*

Наименование антиоксиданта	Растворитель	Значения коэффициентов поглощения E при λ мμ				
		276	278	285	290	300
Пропилгаллат	72%-ный спирт	478		405	350	225
Октилгаллат	»	378		320	275	175
Додецилгаллат	»	330		275	240	165
Бутилоксианизол	»	118	130		211	138
Бутилокситолуол	»	76	78	62	17	3

* Данные ВНИИЖа.

$$x = \frac{V(D_{276} \cdot E_{290}^{\text{БОА}} - D_{290} \cdot E_{276}^{\text{БОА}})}{Pd(E_{276}^{\text{Г}} \cdot E_{290}^{\text{БОА}} - E_{290}^{\text{Г}} \cdot E_{276}^{\text{БОА}})}, \quad (1)$$

$$y = \frac{V(D_{276} \cdot E_{290}^{\Gamma} - D_{290} \cdot E_{276}^{\Gamma})}{Pd(E_{276}^{\text{БОА}} \cdot E_{290}^{\Gamma} - E_{290}^{\text{БОА}} \cdot E_{276}^{\Gamma})}, \quad (2)$$

где x — содержание галлата в смеси в %;
 y — содержание БОА в смеси в %;
 V — количество миллилитров анализируемого раствора;
 d — толщина кюветы в см;
 P — навеска пробы в г;
 E_{276}^{Γ} и E_{290}^{Γ} — коэффициенты поглощения соответствующего галлата при длинах волн 276 и 290 мμ;
 $E_{276}^{\text{БОА}}$ и $E_{290}^{\text{БОА}}$ — коэффициенты поглощения бутилоксанизола при 276 и 290 мμ.

Галлат, если это необходимо, идентифицируют по спирту, выделенному в результате омыления пробы.

При анализе смеси БОТ с галлатами или БОТ с БОА готовят раствор $\approx 0,003$ г смеси в 50 мл петролейного эфира или гексана. Из петролейноэфирного раствора галлаты или БОА экстрагируют 72%-ным спиртом четыре раза по 25 мл. При этом БОТ остается в петролейноэфирной фракции и только 10—20% его переходит в спирт.

Для определения содержания БОТ петролейноэфирную фракцию разводят в K раз, снимают спектр, определяют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 278$ мμ и производят вычисление по формуле

$$z = \frac{D_{278}VK}{E_{278}^{\text{БОТ}} Pd}, \quad (3)$$

где z — содержание БОТ в петролейноэфирной фракции в процентах к весу пробы;
 V — количество миллилитров петролейноэфирной фракции;
 K — коэффициент разведения;
 $E_{278}^{\text{БОТ}}$ — коэффициент поглощения бутилокситолуола (раствор в петролейном эфире или гексана) при $\lambda = 278$ мμ;
 P — навеска смеси антиокислителей в г;
 d — толщина кюветы в см.

Для определения состава спиртового экстракта снимают его спектр и вычисляют содержание в нем БОТ и галлата или БОА и БОТ по формулам:

$$x = \frac{V(D_{285} \cdot E_{276}^{\text{БОТ}} - D_{276} \cdot E_{285}^{\text{БОТ}})}{Pd(E_{276}^{\text{БОТ}} \cdot E_{285}^{\Gamma} - E_{276}^{\Gamma} \cdot E_{285}^{\text{БОТ}})}, \quad (4)$$

$$z = \frac{V(D_{276} \cdot E_{285}^{\Gamma} - D_{285} \cdot E_{276}^{\Gamma})}{Pd(E_{276}^{\text{БОТ}} \cdot E_{285}^{\Gamma} - E_{276}^{\Gamma} \cdot E_{285}^{\text{БОТ}})}, \quad (5)$$

$$y = \frac{V(D_{290} \cdot E_{278}^{\text{БОТ}} - D_{278} \cdot E_{290}^{\text{БОТ}})}{Pd(E_{278}^{\text{БОТ}} \cdot E_{290}^{\text{БОА}} - E_{290}^{\text{БОТ}} \cdot E_{278}^{\text{БОА}})}, \quad (6)$$

$$z = \frac{V(D_{278} \cdot E_{290}^{\text{БОА}} - D_{290} \cdot E_{278}^{\text{БОА}})}{Pd(E_{278}^{\text{БОТ}} \cdot E_{290}^{\text{БОА}} - E_{290}^{\text{БОТ}} \cdot E_{278}^{\text{БОА}})}, \quad (7)$$

где

x — содержание галлата в спиртовом экстракте в процентах от общего веса смеси;

y — содержание БОА в спиртовом экстракте в процентах от общего веса смеси;

z — содержание БОТ в спиртовом экстракте в процентах от общего веса смеси;

V — количество миллилитров спиртового экстракта;

P — навеска смеси антиокислителей в г;

d — толщина кюветы в см;

$D_{276}, D_{278}, D_{285}, D_{290}$ — оптические плотности спиртового экстракта при 276, 278, 285, 290 мμ;

$E_{276}^{\text{БОТ}}, E_{278}^{\text{БОТ}}, E_{285}^{\text{БОТ}}, E_{290}^{\text{БОТ}}$ — коэффициенты поглощения БОТ при 276, 278, 285, 290 мμ;

$E_{276}^{\Gamma}, E_{285}^{\Gamma}$ — коэффициенты поглощения соответствующих галлатов при 276, 285 мμ;

$E_{278}^{\text{БОА}}, E_{290}^{\text{БОА}}$ — коэффициенты поглощения БОА при 278, 290 мμ.

Значения коэффициентов поглощения чистых антиокислителей при указанных длинах волн приведены в табл. 225.

При анализе трехкомпонентной смеси, состоящей из БОТ, БОА и галлатов, готовят раствор смеси в петролейном эфире или гексане и экстрагируют БОА и галлаты 72%-ным спиртом. В тех случаях, когда содержание БОТ много меньше суммарного содержания БОА и галлатов, можно не учитывать то количество БОТ, которое переходит в спиртовую фазу, а состав смеси определять по формулам (1, 2 и 3).

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ В ЖИРАХ И МАСЛАХ

Присутствие антиокислителей в жирах и маслах устанавливают с помощью соответствующих качественных реакций.

Определение галлатов

Растворяют 25 г масла в 20 мл растворителя и экстрагируют антиокислитель 20 мл 72%-ного спирта. Экстракт фильтруют и проводят качественные реакции.

При анализе твердых жиров растворяют 20 г жира в 50 мл растворителя, подогретого до 45—50°, антиокислитель экстрагируют 25 мл 72%-ного спирта и после фильтрации экстракта проводят качественные реакции.

Используемые реактивы, окраска продуктов реакций, а также чувствительность каждой реакции приведены в табл. 226.

Таблица 226

Наименование реактива	Цвет продукта реакции	Чувствительность реакции (минимальное содержание галлата в мг/мл)
Гидрат окиси аммония	Красный	0,00125
Хлорное железо и α, α' -дипиридил	Красный (развивается во времени)	0,0025
Гидрат окиси калия	Желто-розовый	0,005
Хлорное железо	Синий	0,0125
Гидрат окиси бария	Сине-зеленый, быстро исчезающий	0,025

Для проведения реакции к части экстракта добавляют 0,5—1 мл соответствующего реактива и после взбалтывания отмечают изменение окраски. Отрицательный результат, полученный с менее чувствительным реактивом, должен быть подтвержден более чувствительной реакцией.

Определение бутилоксианизола (БОА)

Подготовку пробы масла и жира и экстракцию проводят так же, как при анализе галлатов, используя 72%-ный спирт, предварительно нагретый до 45—50°.

Реактивы, окраска продуктов и чувствительность реакций приведены в табл. 227.

Таблица 227

Наименование реактива	Цвет продукта реакции	Чувствительность реакции (минимальное содержание БОА в мг/мл)
Хлорное железо и α, α' -дипиридил	Красный	0,001
Хлорное железо и красная кровяная соль	Синий	0,001
2,6-дихлорхинонхлоримид и боратный буфер	Зеленый	0,001

Для проведения реакции к части экстракта добавляют по 2 мл каждого компонента реактива и отмечают изменение окраски. Оба изомера БОА (стр. 1023) при взаимодействии с хлорным железом и α, α' -дипиридилом дают окраску приблизительно одинаковой интенсивности. Реакция с 2,6-дихлорхинонхлоримидом в присутствии боратного буфера вызывает с изомером (I) в пять-шесть раз менее интенсивную окраску, чем с изомером (II), поэтому при использовании этого реагента будут получаться заниженные результаты.

Определение бутилокситолуола (БОТ)

Извлечение БОТ из пробы проводится путем перегонки с перегретым паром (стр. 1035). Реактивы, окраска продуктов реакций, а также чувствительность каждой реакции приведены в табл. 228.

Таблица 228

Наименование реактива	Цвет продукта реакции	Чувствительность реакции (минимальное содержание БОТ в мг/мл)
Хлорное железо и α, α' -дипиридил	Красный	0,001
Хлорное железо и красная кровяная соль	Синий	0,001

Для проведения реакции к части экстракта добавляют по 2 мл каждого компонента реагента. Через 10—15 мин после встрихивания отмечают появление окраски.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ В ЖИРАХ И МАСЛАХ

Определение галлатов

20 г жира, содержащего пропил, октил или додецилгаллат, растворяют в 50 мл предварительно нагретого до 45—50° петролейного эфира (гептана, гексана) и экстрагируют галлат 72%-ным спиртом (четыре раза по 25 мл), при этом делительную воронку осторожно переворачивают (50—60 раз) во избежание образования трудноразрушаемой эмульсии. Спиртовые экстракты объединяют, отфильтровывают через плотный бумажный фильтр в мерную колбу и доводят общий объем до 100 мл.

Для экстракции галлата из растительных масел растворяют 25 г масла в 25 мл растворителя, экстрагируют 72%-ным спиртом (семь раз по 20 мл). Спиртовые экстракты объединяют, отфильтровывают через бумажный фильтр в мерную колбу и доводят до общего объема 150 мл.

Количественное определение содержания галлата в экстрактах производят колориметрическим или спектрофотометрическим методами.

При колориметрическом определении 1—5 мл экстракта наливают в колбу, обернутую черной бумагой, и добавляют 3 мл абсолютного этилового спирта, 2 мл свежеприготовленного раствора хлорного железа и 2 мл раствора α, α' -дипиридила. Общий объем реакционной смеси доводят 72%-ным спиртом до 12 мл.

Контрольную пробу готовят из 5 мл 72%-ного спирта, 3 мл абсолютного спирта, 2 мл раствора хлорного железа и 2 мл раствора α, α' -дипиридила.

Колбы с анализируемой и контрольной пробами закрывают, перемешивают содержимое и выдерживают в темноте 30 мин. Затем измеряют оптическую плотность анализируемой пробы относительно контрольной в кювете $d = 1$ см на спектрофотометре СФ-2М при длине волны 522 мμ или на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с зеленым фильтром № 2.

По предварительно построенным для каждого из галлатов градуировочным кривым определяют содержание галлата в 12 мл окрашенного раствора (C_x).

Содержание галлата в жирах и маслах в процентах (x) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{C_x \cdot V}{10 \cdot a \cdot P},$$

где V — общее количество миллилитров спиртового экстракта;

($V = 100$ мл — для жиров; $V = 150$ мл — для масел),

a — количество миллилитров спиртового экстракта, взятого для реакции (от 1 до 5 мл, в зависимости от содержания галлата в пробе);

P — навеска пробы в г.

Для построения градуировочной кривой каждого галлата готовят серию растворов, содержащих от 0,02 до 0,2 мг галлата в 10 мл 72%-ного спирта. К 5 мл каждого из растворов добавляют 3 мл абсолютного этилового спирта, 2 мл раствора хлорного железа и 2 мл раствора α , α' -дипиридила. После выдерживания в темноте в течение 30 мин измеряют оптическую плотность пробы в слое 1 см по отношению к контрольной пробе на спектрофотометре СФ-2М при длине волны 522 мμ или фотоэлектроколориметре с зеленым фильтром № 2.

Контрольная проба состоит из 5 мл 72%-ного спирта, 3 мл абсолютного спирта, 2 мл раствора хлорного железа и 2 мл раствора α , α' -дипиридила.

Градуировочную кривую строят в координатах: оптическая плотность измеряемого раствора (D) — количество миллиграммов галлата в 12 мл измеряемого раствора.

При спектрофотометрическом определении галлата производят измерение оптической плотности экстракта по отношению к 72%-ному спирту на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 276 мμ и толщине слоя 0,2—1,0 см. При этой же длине волны измеряют оптическую плотность фона, обусловленного поглощением веществ, экстрагируемых 72%-ным спиртом из пробы, не содержащей антиокислителя.

Содержание галлата в пробе в процентах (x) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(D_{276} - D_{\phi})V}{E_{276}^{\Gamma} \cdot d \cdot P}, \quad (8)$$

где D_{276} — оптическая плотность анализируемого раствора при $\lambda = 276$ мμ;

$D_{\text{ф}}$ — оптическая плотность фона при $\lambda = 276$ мμ;

V — общее количество миллилитров спиртового экстракта;

E_{276}^{Γ} — коэффициент поглощения соответствующего галлата при $\lambda = 276$ мμ;

d — толщина слоя раствора в см;

P — навеска пробы в г.

В тех случаях, когда отсутствует образец жира или масла без антиокислителя и нельзя произвести непосредственное измерение оптической плотности фона, расчет производят по следующей приближенной формуле:

$$x = \frac{(0,6 D_{276} - D_{300}) V}{(0,6 E_{276}^{\Gamma} - E_{300}^{\Gamma}) P}, \quad (9)$$

где D_{276} ; D_{300} — оптические плотности измеряемого раствора при длинах волн 276 и 300 мμ;

E_{276}^{Γ} ; E_{300}^{Γ} — коэффициенты поглощения соответствующего галлата при 276 и 300 мμ;

0,6 — отношение оптической плотности фона при $\lambda = 300$ мμ к оптической плотности фона при $\lambda = 276$ мμ.

Определение бутилоксианизола (БОА)

20 г жира растворяют в 50 мл петролейного эфира (гептана, гексана), нагретого до 45—50°; БОА экстрагируют теплым 72%-ным спиртом (четыре раза по 20 мл и один раз 50 мл). Экстракты объединяют, фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу и доводят объем 72%-ным спиртом до 150 мл.

При определении БОА в растительном масле растворяют 25 г масла в 25 мл растворителя и экстрагируют теплым 72%-ным спиртом (четыре раза по 20 мл и один раз 50 мл). Экстракты объединяют, фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу и доводят объем до 150 мл 72%-ным спиртом.

Порядок подготовки пробы, проведение колориметрической реакции и построение градуировочной кривой аналогичны описанным на стр. 1032.

Содержание БОА в пробе в процентах (y) определяют по формуле

$$y = \frac{C_y \cdot V}{10 \cdot a \cdot P},$$

где C_y — содержание БОА в 12 мл окрашенного раствора, найденное по предварительно построенной градуировочной кривой;

V — общее количество миллилитров спиртового экстракта;

а — количество миллилитров спиртового экстракта, взятого для реакции;

Р — навеска пробы жира или масла в г.

При спектрофотометрическом определении БОА производят измерение оптической плотности экстракта по отношению к 72%-ному спирту на спектрофотометре СФ-1 при длине волны 290 мμ и толщине слоя 0,2—1 см. При этой же длине волны измеряют оптическую плотность фона, обусловленного поглощением веществ, экстрагируемых 72%-ным спиртом из пробы, не содержащей антиокислителя.

Содержание БОА в пробе в процентах (у) рассчитывают по формуле

$$y = \frac{(D_{290} - D_{\phi})V}{E_{290}^{\text{БОА}} \cdot d \cdot P}, \quad (10)$$

где D_{290} — оптическая плотность анализируемого раствора при $\lambda = 290$ мμ;

D_{ϕ} — оптическая плотность фона при $\lambda = 290$ мμ;

V — общее количество миллилитров спиртового экстракта;

d — толщина слоя раствора в см;

$E_{290}^{\text{БОА}}$ — коэффициент поглощения чистого БОА при $\lambda = 290$ мμ;

P — навеска масла или жира в г.

В тех случаях, когда отсутствует образец жира или масла без антиокислителя, расчет производят по приближенной формуле

$$y = \frac{(0,8 D_{290} - D_{276})V}{P(0,8 E_{290}^{\text{БОА}} - E_{276}^{\text{БОА}})}, \quad (11)$$

где 0,8 — отношение оптической плотности фона при $\lambda = 290$ мμ к оптической плотности фона при $\lambda = 276$ мμ;

D_{290} и D_{276} — оптические плотности анализируемого раствора при длинах волн 276 и 290 мμ;

$E_{276}^{\text{БОА}}$; $E_{290}^{\text{БОА}}$ — коэффициенты поглощения бутилоксаниззола при 276 и 290 мμ.

Определение бутилокситолуола (БОТ)

Для извлечения БОТ из жира или масла применяют перегонку с перегретым паром. Установка для перегонки состоит из парообразователя, пароперегревателя, колбы для отгонки, холодильника и приемника. Парообразователем может служить эрленмейеровская колба, снабженная пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена предохранительная трубка, в другое — трубка для подачи пара в пароперегреватель. Пароперегреватель представляет собой металлический или стеклянный (из термостойкого стекла) змеевик, помещенный в муфельную печь или в баню с минеральным маслом, температура ванны которой не ниже 360°. Температура в муфельной печи или бане поддер-

живается в пределах $200 \pm 20^\circ$. Приемником служит мерный цилиндр, в который вставляют воронку с плотным бумажным фильтром.

Для определения БОТ в колбу для отгонки помещают 16 г безводного порошкообразного хлористого кальция и 10 мл дистиллированной воды. Охлаждают колбу до комнатной температуры и вносят в нее 5 г жира или масла. Колбу соединяют с холодильником, алонжем и приемником с помощью шлифов.

Нагревают воду в парообразователе до кипения и после того, как скорость конденсирования пара составит 4 мл/мин, соединяют последовательно парообразователь с предварительно нагретым пароперегревателем и колбой для отгонки. Затем помещают колбу в нагретую глицериновую баню, в которой с помощью контактного термометра поддерживают температуру $160 \pm 10^\circ \text{C}$. Конденсат собирают в приемник, фильтруя через бумажный фильтр. Отгонку прекращают, когда в приемнике соберется 125 мл конденсата. Отсоединяют колбу от холодильника и спускают из него воду.

Так как БОТ может кристаллизоваться на стенках холодильника и алонжа, тщательно промывают их 125 мл горячего 96%-ного спирта через фильтр в приемник. Общий объем смеси конденсата со спиртом должен составлять 250 мл.

Цилиндр закрывают пробкой. Смесь хорошо перемешивают и определяют в ней содержание БОТ с помощью колориметрической реакции. Для этого отбирают 8 мл смеси в обернутую черной бумагой колбу, добавляют 2 мл 0,2%-ного раствора α, α' -дипиридила, 2 мл 0,2%-ного раствора хлорного железа и перемешивают. Контрольную пробу приготавливают из 8 мл 50%-ного этилового спирта, 2 мл раствора α, α' -дипиридила и 2 мл раствора хлорного железа.

Основную и контрольную пробы ставят в темное место на 30 мин. Затем добавляют в обе колбы по 5 мл н-бутилового спирта и выдерживают в темноте еще 5 мин. Измеряют оптическую плотность анализируемой пробы относительно контрольной в кювете $d = 1 \text{ см}$ на спектрофотометре СФ-2М при длине волны 522 мμ или на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с зеленым фильтром № 2.

По предварительно построенной для БОТ градуировочной кривой определяют содержание БОТ в 17 мл окрашенного раствора (C_z).

Содержание БОТ в жирах и маслах в процентах (z) рассчитывают по формуле

$$z = \frac{C_z \cdot V}{10 \cdot a \cdot P},$$

где V — общее количество миллилитров смеси дистиллята со спиртом;

a — количество миллилитров смеси, взятой для реакции;

P — навеска масла или жира в г.

Ввиду того что интенсивность колориметрической реакции БОТ с этими реагентами зависит от температуры, все измерения для стандартных растворов и исследуемых проб должны проводиться при одинаковой температуре (колебание температуры не более $\pm 1^\circ$).

Для построения градуировочной кривой готовят серию растворов, содержащих 0,002—0,2 мг БОТ в 10 мл 50%-ного спирта, и проводят колориметрическую реакцию с хлорным железом и α , α' -дипиридилем, как описано выше (стр. 1036). Градуировочную кривую строят в координатах оптическая плотность измеряемого раствора (D) — количество миллиграммов БОТ в 17 мл измеряемого раствора.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ЖИРАХ И МАСЛАХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ПРИ СОВМЕСТНОМ ИХ ПРИСУТСТВИИ

Определение синтетических антиокислителей в присутствии аскорбиновой кислоты

Растворяют 20 г жира, содержащего смесь октил- или додецилгаллата с аскорбиновой кислотой или смесь БОА с аскорбиновой кислотой, в 50 мл теплого петroleйного эфира (гексана, гептана). Экстракцию аскорбиновой кислоты производят подкисленной водой ($pH = 2,5 - 2,6$) три раза по 50 мл. Экстракты объединяют, снимают спектр и определяют содержание аскорбиновой кислоты в процентах (A) к весу пробы по формуле

$$A = \frac{D_{242} \cdot V}{P \cdot d \cdot E_{242}^A},$$

где D_{242} — оптическая плотность водного экстракта при $\lambda = 242 \text{ м}\mu$;

V — количество миллилитров водного экстракта;

P — навеска жира в г;

d — толщина кюветы в см;

E_{242}^A — коэффициент поглощения аскорбиновой кислоты.

Оставшийся в растворе антиокислитель экстрагируют 72%-ным спиртом: галлаты — четыре раза по 25 мл, БОА — четыре раза по 20 мл и один раз 50 мл. Экстракты объединяют, снимают спектры и определяют содержание галлатов по формулам (8, 9), а содержание БОА по формулам (10, 11).

При анализе масел растворяют 25 г масла в 25 мл петroleйного эфира. После извлечения аскорбиновой кислоты водой октил- и додецилгаллаты экстрагируют 72%-ным спиртом (семь раз по 20 мл). БОА экстрагируют теплым 72%-ным спиртом (четыре раза по 20 мл и один раз 50 мл). В остальном порядок проведения анализа аналогичен описанному выше.

При анализе жира, содержащего смесь пропилгаллата и аскорбиновой кислоты, растворяют 20 г жира в 50 мл подогретого петролейного эфира (гексана, гептана) и экстрагируют подкисленной водой ($\text{pH} = 2,5\text{--}2,6$) три раза по 50 мл.

В водную фазу переходят аскорбиновая кислота и частично пропилгаллат. По спектру объединенного водного экстракта определяют содержание пропилгаллата (x) и аскорбиновой кислоты (A) в процентах к весу пробы по формулам:

$$A = \frac{V(D_{272} \cdot E_{243}^{\Gamma} - D_{243} \cdot E_{272}^{\Gamma})}{Pd(E_{272}^A \cdot E_{243}^{\Gamma} - E_{243}^A \cdot E_{272}^{\Gamma})},$$

$$x = \frac{V(D_{272} \cdot E_{243}^A - D_{243} \cdot E_{272}^A)}{Pd(E_{272}^{\Gamma} \cdot E_{243}^A - E_{243}^{\Gamma} \cdot E_{272}^A)},$$

где V — общее количество миллилитров водного экстракта;

P — навеска жира в г;

d — толщина кюветы в см;

D_{272} , D_{243} — оптическая плотность измеряемого раствора при длинах волн 272 и 243 мμ;

E_{243}^{Γ} , E_{272}^{Γ} — коэффициенты поглощения пропилгаллата при 243 и 272 мμ (водный раствор);

E_{243}^A , E_{272}^A — коэффициенты поглощения аскорбиновой кислоты при длинах волн 243 и 272 мμ (водный раствор).

После экстракции водой пропилгаллат экстрагируют 72%-ным спиртом четыре раза по 25 мл, снимают спектр объединенного экстракта и определяют содержание пропилгаллата в процентах к весу пробы по формулам (8, 9).

При анализе масла растворяют 25 г масла в 25 мл петролейного эфира. Экстракцию производят вначале водой, затем спиртом (семь раз по 20 мл).

Определение галлатов и бутилоксианизола при совместном их присутствии

Растворяют 20 г жира в 50 мл подогретого петролейного эфира (гексана, гептана). Антиокислители экстрагируют 72%-ным спиртом, нагретым до 45—50° (четыре раза по 20 мл и один раз 50 мл). Снимают спектр объединенного экстракта и определяют содержание БОА (y) и соответствующего галлата (x) в процентах к весу пробы по формулам:

$$x = \frac{V(16,2 D_{276} + 67,2 D_{290} - 116,6 D_{300})}{Pd(16,2 E_{276}^{\Gamma} + 67,2 E_{290}^{\Gamma} - 116,6 E_{300}^{\Gamma})},$$

$$y = \frac{V[(0,6 E_{290}^{\Gamma} - 0,8 E_{300}^{\Gamma}) D_{276} + (E_{300}^{\Gamma} - 0,6 E_{276}^{\Gamma}) D_{290} + (0,8 E_{276}^{\Gamma} - E_{290}^{\Gamma}) D_{300}]}{Pd(16,2 E_{276}^{\Gamma} + 67,2 E_{290}^{\Gamma} - 116,6 E_{300}^{\Gamma})},$$

где D_{276} , D_{290} , D_{300} — оптические плотности спиртового экстракта при длинах волн 276, 290, 300 мμ;

E_{276}^{Γ} , E_{290}^{Γ} , E_{300}^{Γ} — коэффициенты поглощения соответствующего галлата при длинах волн 276, 290, 300 мμ;

V — количество миллилитров спиртового экстракта;

P — навеска пробы в г;

d — толщина кюветы в см.

При анализе растительного масла растворяют 25 г масла в 25 мл петролейного эфира (гексана, гептана). Экстракцию антиокислителей производят четыре раза по 20 мл и один раз 50 мл предварительно нагретого 72%-ного спирта.

Определение бутилокситолуола в присутствии бутилоксианизола или галлатов

Растворяют 20 г жира в 50 мл нагретого петролейного эфира (гептана, гексана). Бутилоксианизол экстрагируют четыре раза по 20 мл и один раз 50 мл нагретого 72%-ного спирта.

Содержание БОА (y) и частично извлеченного БОТ (z) определяют на основании спектральных данных по формулам:

$$y = \frac{V(43,8 D_{290} - 7,7 D_{278} - 46,9 D_{300})}{P d \cdot 1755,12},$$

$$z = \frac{V(60,0 D_{290} + 13,44 D_{278} - 107 D_{300})}{P d \cdot 1755,12},$$

где D_{278} , D_{290} , D_{300} — оптические плотности спиртового экстракта при длинах волн 278, 290, 300 мμ;

V — количество миллилитров спиртового экстракта;

P — навеска пробы в г;

d — толщина кюветы в см.

Галлаты экстрагируют 72%-ным спиртом четыре раза по 25 мл. Содержание в процентах соответствующего галлата (x) и частично извлеченного БОТ (z) определяют на основании спектральных данных по формулам:

$$x = \frac{V(35,65 D_{276} - 44,12 D_{285} + 5,16 D_{300})}{P d(35,65 E_{276}^{\Gamma} - 44,12 E_{285}^{\Gamma} + 5,16 E_{300}^{\Gamma})},$$

$$z = \frac{V[(0,9 E_{300}^{\Gamma} - 0,62 E_{285}^{\Gamma}) D_{276} + (0,62 E_{276}^{\Gamma} - E_{300}^{\Gamma}) D_{285} + (E_{285}^{\Gamma} - 0,91 E_{276}^{\Gamma}) D_{300}]}{P d(35,65 E_{276}^{\Gamma} - 44,12 E_{285}^{\Gamma} + 5,16 E_{300}^{\Gamma})},$$

где D_{276} , D_{285} , D_{300} — оптические плотности спиртового экстракта при длинах волн 276, 285, 300 мμ;

E_{276}^{Γ} , E_{285}^{Γ} , E_{300}^{Γ} — коэффициенты поглощения соответствующего галлата при длинах волн 276, 285, 300 мμ;

V — количество миллилитров спиртового экстракта;

P — навеска пробы в г;

d — толщина кюветы в см;

БОТ, оставшийся в пробе жира после экстракции спиртом, определяют, как указано на стр. 1035, отогнав предварительно петролейный эфир.

При анализе растительного масла, содержащего указанные смеси антиокислителей, растворяют 25 г масла в 25 мл петролейного эфира (гептана, гексана).

Экстракцию антиокислителей спиртом, измерение спектров и расчет производят, как описано выше.

Приготовление реактивов и растворителей

Хлорное железо — свежеприготовленный 0,2%-ный раствор в абсолютном этиловом спирте.

α , α' -Дипиридил — свежеприготовленный 0,2%-ный раствор в абсолютном этиловом спирте.

Красная кровяная соль — 0,2%-ный водный раствор.

Аммиак — 10%-ный водный раствор.

Гидрат окиси бария — насыщенный раствор.

Гидрат окиси калия — 0,1 н. водный раствор.

Боратный буфер — 2,0%-ный водный раствор.

2,6-дихлорхинонхлоримид — 0,01%-ный раствор в 96%-ном спирте.

Петролейный эфир, гептан, гексан — свободные от ароматических соединений.

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ КОНСЕРВАНТОВ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИХ В ЖИРАХ

Анализ бензоата натрия

Отбор проб. Отбор проб производят так же, как бензойной кислоты (см. т. 3, стр. 323).

Определение чистоты. Около 5 г бензоата натрия растворяют в 20 мл дистиллированной воды. Раствор должен быть бесцветным и прозрачным.

Определение реакции. В полученный при определении чистоты раствор опускают красную и синюю лакмусовые бумажки. Бензоат натрия со слабощелочной и слабокислой реакциями считается соответствующим техническим требованиям.

Определение содержания влаги. В бюкс, предварительно высушенный при 102—105° в течение 30 мин и взвешенный на ана-

литических весах, отвешивают 10 г бензоата натрия и помещают в сушильный шкаф. Высушивают навеску до постоянного веса при температуре 105°. Первое взвешивание производят через 3 ч, последующие — через 30 мин.

Содержание влаги в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{P_1 - P_2}{P} \cdot 100,$$

где P_1 — вес бюкса с навеской до высушивания в г;

P_2 — вес бюкса с навеской после высушивания в г;

P — навеска в г.

Определение содержания бензоата натрия в товарном продукте (бензойнокислом натрии). Около 1 г предварительно высушенного при 105° бензоата натрия отвешивают с точностью до 0,001 г, растворяют в 5 мл дистиллированной воды и добавляют 10 мл диэтилового эфира. Полученный раствор титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа до появления розового окрашивания.

Содержание бензоата натрия в процентах (х) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot K \cdot 0,07206 \cdot 100}{P},$$

где V — количество миллилитров 0,5 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование;

K — поправка к титру 0,5 н. раствора соляной кислоты;

0,07206 — количество бензоата натрия, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора соляной кислоты, в г;

P — навеска в г.

Определение содержания меди, сульфатов и ионов хлора.

Определение производится так же, как в бензойной кислоте (см. т. 3, стр. 318—323).

Определение содержания бензоата натрия в маргарине

Для определения отвешивают $50 \pm 0,01$ г маргарина в химический стакан емкостью 500 мл и добавляют 50 мл дистиллированной воды. Содержимое стакана быстро нагревают до 80—90°, энергично взбалтывают, охлаждают и фильтруют через влажный фильтр в коническую колбу емкостью 200—250 мл. К фильтрату добавляют 15 мл диэтилового эфира и 2—3 капли метилоранжа и титруют 0,5 н. раствором НСІ до розового окрашивания.

Содержание бензоата натрия в процентах (х) вычисляют по формуле, приведенной выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров, М., Пищепромиздат, 1961.
 2. Карплюк И. А. Вопросы питания, № 4, 1959, т. 28, стр. 24.
 3. Wolff I. P. *Revue Française des Corps Gras*. 1957, 5, 254; 1958, 12, 630.
 4. Mahon I. H., Chapman R. A. *Analyt. Chem.*, 23, 191, 1120.
 5. Anglin C., Mahon I. H., Chapman R. A. *J. Agr. and Food Chem.*, 4, 1956, 1018.
 6. Крылова Н. Н., Лясковская Ю. Н. Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения, М., Пищепромиздат, 1961.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Книга первая

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛИПИДАХ И НЕЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТАХ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН

	Стр.
I. Липиды	9
Жиры	9
Вещества, сопутствующие жирам	29
Свободные жирные кислоты	29
Фосфатиды (фосфолипиды)	30
Эфирные фосфатиды	31
Ацетальфосфатиды	38
Сфингофосфатиды, или сфингомиэлины	39
Жирные кислоты фосфатидов	39
Общие свойства фосфатидов	41
Стеролы и стериды	45
Каротиноиды	48
Хлорофилл	53
Жирорастворимые витамины	56
Витамины группы А	56
Витамины группы D	58
Витамины группы Е (токоферолы)	60
Витамины группы К	64
Воски	66
Углеводороды	67
Глюкозиды	69
Госсипол и некоторые его производные	74
Госсипол и некоторые его производные, найденные в госсиполовых железках	78
Производные госсипола, образующиеся при хранении и переработке хлопковых семян и масел	87
II. Нелипидные компоненты масличных семян	96
Белковые вещества	96
Аминокислоты	96
Строение и важнейшие свойства белков	107
Классификация белков	117
Простые белки	118
Сложные белки	118
Водорастворимые витамины	130
Углеводы	141
Моносахариды	141
Сахароподобные полисахариды (олигосахариды)	147
Полисахариды, не обладающие свойствами сахаров	150
Крахмал	151
Целлюлоза (клетчатка)	153
Гемилцеллюлоза (полуклетчатка)	155
Пектиновые и слизистые вещества	156

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ПРИНЦИПЫ ОТБОРА, СОКРАЩЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ ПРОБ К АНАЛИЗУ

	Стр.
I. Принципы отбора средних проб и сокращения их до навесок на анализ	161
Отбор проб	161
Сокращение проб	174
II. Общие приемы подготовки проб к анализу	180
Высушивание или подсушивание	180
Измельчение	183
Ступки	184
Терочные машины	185
Дисковые мельницы	186
Фрезерные измельчители	186
Комбинированные мельницы	187
Измельчители в жидкой среде	187
Извлечение растворимых компонентов из твердых и пластических ма- териалов	191
Отжим	192
Извлечение растворителями	193
Специальные приемы извлечения липидов	196
Извлечение связанных липидов	196
Извлечение прочносвязанных липидов	197
Извлечение общих липидов (свободных и связанных)	197
Извлечение липидов из дрожжей	198
Разделение смеси различных веществ на компоненты	199
Ректификация	199
Молекулярная перегонка	202
Фракционирование кристаллизацией из растворов	204

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ОБЩИЕ ПРИЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИПИДОВ И НЕЛИПИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН С ПОМОЩЬЮ ФИЗИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

I. Хроматография	211
Адсорбционная молекулярная хроматография	214
Разделение липидов на отдельные компоненты	215
Разделение неомыляемой части липидов на отдельные ком- поненты	215
Распределительная хроматография	216
Хроматография на бумаге	217
Определение аминокислотного состава белков масличных семян и продуктов их переработки	224
Определение содержания 1-лизина микробиологическим ме- тодом	231
Определение содержания сахаров в масличных семенах и про- дуктах их переработки	233
Определение жирнокислотного состава липидов	237
Определение глицеридного состава жиров	252
Определение группового состава фосфатидов	261
Хроматография на колонках	266
Определение суммарного содержания продуктов окисления липидов или рицинолевой кислоты в касторовом масле	267
Газо-жидкостная хроматография	270

	Стр.
Разделение и определение высших жирных кислот	282
Разделение и определение низкомолекулярных жирных кислот	298
Разделение и определение летучих альдегидов и кетонов	299
Разделение и определение высших жирных спиртов	300
Разделение и определение высших углеводов липидов	303
Разделение и определение триглицеридов	304
Тонкослойная хроматография	307
Определение фракционного состава фосфолипидов	317
Определение фракционного состава глицеридов	319
Ионообменная хроматография	320
Определение сахаров	322
Хроматография на колонках с сефадексом	327
Разделение белковых веществ на колонках с сефадексом	329
II. Электрофорез	338
Электрофорез на бумаге белковых веществ масличных семян	338
Препаративный электрофорез белковых веществ масличных семян	345
III. Противоточное распределение	350
Распределение высших жирных кислот и их эфиров	360
Распределение продуктов окисления жирных кислот	362
Распределение глицеридов	368
Распределение фосфолипидов	368
Распределение пигментов	369
IV. Спектроскопия	371
Общие понятия и терминология	372
Эмиссионный спектральный анализ	375
Анализ элементов методом пламенной фотометрии	378
Анализ элементов в дуге	380
Определение состава золы семян и масел	386
Количественное определение содержания железа, алюминия и меди в семенах и маслах	387
Молекулярный спектральный анализ	389
Общие сведения об электронных спектрах молекул	389
Приборы для регистрации электронных спектров поглощения и техника эксперимента	394
Ультрафиолетовая область	394
Видимая область	400
Общие сведения о колебательных спектрах молекул	401
Приборы для регистрации инфракрасных спектров поглощения и техника эксперимента	410
Количественный анализ по спектрам поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра	422
Анализ однокомпонентных смесей	424
Анализ двухкомпонентной смеси	424
Спектроскопия комбинационного рассеяния	429
Применение ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния в исследовании липидов	433
Жирные кислоты	433
Ультрафиолетовые спектры	438
Инфракрасные спектры	447
Эфиры жирных кислот	451
Глицериды	453
Масла и жиры	458
Жирные спирты	460
Соли жирных кислот	461
Оксикислоты	461
Кетокислоты	462
Кетооксикислоты	462
Пероксиды	462

	Стр.
Перекиси и гидроперекиси жирных кислот	463
Эпокси жирных кислот	463
Фосфолипиды	464
Стероиды, стериды, витамины группы D	468
Каротиноиды	470
Хлорофиллы	475
Витамины группы А	477
Токоферолы	477
Витамины группы К	480
Фенолглюкозиды (сезамол, сезамоллин, сезамин)	480
Госсипол и некоторые его производные	481
Методики количественного спектрального анализа липидов	484
Определение содержания жирных кислот с сопряженными этиленовыми связями	484
Определение содержания кислот с сопряженными этиленовы- ми связями в тунговом и ему подобных маслах	485
Определение содержания тунгового масла в смеси с другими маслами	486
Определение содержания изомеров кислот с сопряженными связями в окисленных, отбеленных и дезодорированных маслах	487
Определение жирнокислотного состава жиров и масел	488
Определение содержания полиненасыщенных жирных кислот в китовом жире	502
Определение содержания линолевой кислоты в маслах с вы- соким содержанием элестеариновых кислот	503
Определение содержания 1,2- и 1,3-диглицеридов в их смеси	505
Определение содержания 1- и 2-моноглицеридов в их смеси	507
Определение содержания транс-октадеценовых кислот в жи- рах спектрофотометрическим методом	508
Определение содержания этиленовых цис-связей по поглоще- нию в близкой инфракрасной области	508
Определение соотношения между содержанием первичных и вторичных спиртов в смесях по их инфракрасным спектрам	508
Определение содержания хлорофиллов и феофитинов в рап- совых маслах	508
Определение содержания каротиноидов в растительных маслах	509
Определение витамина А в концентратах витамина А	510
Определение содержания сезамолла, сезамоллина и сезамина в маслах	510
Определение коэффициента поглощения чистого госсипола при длине волны 366 мμ	511
Определение содержания госсипурпурина в госсиполовых же- лезках	512
Определение содержания антиоксидантов колориметрическим и спектрофотометрическим методами	512
Применение спектроскопии при изучении химических процессов, происходящих в жирах и маслах	512
Получение и рафинация масел	512
Окисление масел	513
Гидрирование жиров	517
Образование и старение пленок	520
Применение молекулярной спектроскопии в исследовании аминокислот, белков и водорастворимых витаминов	522
Аминокислоты	522
Амиды аминокислот и пептиды	524
Полипептиды и протенины	525

	Стр.
Водорастворимые витамины	528
Применение молекулярной спектроскопии в исследовании поверхностно-активных веществ	530
Ультрафиолетовые спектры поглощения поверхностно-активных веществ	530
Инфракрасные спектры поглощения поверхностно-активных веществ	534
Анионактивные вещества	534
Катионактивные вещества	541
Неионогенные поверхностно-активные вещества	542
V. Колориметрия	551
Визуальные методы	551
Фотоэлектрический метод	555
Применение колориметрии для анализа липидов и нелипидных компонентов масличных семян	557
VI. Люминесцентный анализ	558
Общие понятия и терминология	558
Техника эксперимента и общие приемы анализа	560
Применение люминесцентного анализа в исследовании липидов и нелипидных компонентов масличных семян	562
VII. Цвет и его измерение	565
Общие понятия и приемы измерения цвета	565
Методики определения цветности жиров, масел, пищевых жмыхов, шротов и муки	573
Определение цветного числа масел (кроме хлопкового)	573
Определение цветного числа масла по шкале стандартных растворов йода	573
Определение цветного числа масел с применением концентрационных колориметров	574
Определение цветности масел при помощи цветометров	575
Определение цветности масел при помощи цветомера ВНИИЖ-16	576
Определение цветности хлопковых масел при помощи цветомера ВНИИЖ-12	579
Определение цвета твердых жиров	581
Определение интенсивности окраски пищевых жмыхов, шротов и полученной из них муки	581
VIII. Поляриметрия	582

Книга вторая

IX. Рефрактометрия	586
Применение рефрактометрии в химии жиров и контроле производства	610
X. Масс-спектрометрия	612
Основы метода и техника эксперимента	613
Применение масс-спектрометрии в химии липидов и поверхностно-активных веществ	617
XI. Спектроскопия электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса	623
Электронный парамагнитный резонанс	625
Ядерный магнитный резонанс	627
Применение ЯМР-спектроскопии в химии липидов	628
Некоторые приемы анализа по спектрам ЯМР	635
XII. Рентгеноструктурный анализ	638
Общие сведения о строении кристаллов и особенностях кристаллической структуры соединений с длинной углеродной цепью	638
Общие сведения о рентгеновских лучах и их дифракции	642

	Стр.
Природа рентгеновских лучей и их спектральный состав	642
Дифракция рентгеновских лучей на кристаллических структурах	644
Методика рентгеноструктурного исследования соединений с длинной углеродной цепью	646
Фотографический метод	646
Аппаратура	646
Определение больших интервалов кристаллической структуры	649
Определение малых интервалов кристаллической структуры	654
Ионизационный метод	657
Аппаратура	658
Определение интервалов кристаллической структуры	659
Элементы техники безопасности при работе на рентгеновских установках	662
Рентгеноструктурные характеристики соединений с длинной углеродной цепью и некоторых пигментов растительных масел	663
Жирные кислоты нормального строения	663
Насыщенные жирные кислоты	664
Ненасыщенные жирные кислоты	667
Кислородсодержащие производные жирных кислот	670
Диоксистеариновые кислоты	670
Моноксистеариновые кислоты	670
Эпоксистеариновые кислоты	670
Кетостеариновые кислоты	672
Глицериды	673
Полиморфизм глицеридов	673
Триглицериды	676
Диглицериды	685
Моноглицериды	689
Первичные насыщенные жирные спирты	690
Смеси соединений с длинной углеродной цепью	693
Смеси насыщенных жирных кислот	694
Смеси мононенасыщенных транс-кислот	696
Смеси диоксистеариновых кислот	697
Смеси первичных насыщенных жирных спиртов	697
Смеси триглицеридов	697
Товарные мыла	699
Некоторые пигменты растительных масел	701
XIII. Дифференциально-термический анализ	705
XIV. Полярографический анализ	715
Определение жирнокислотного состава	721
Определение гидроперекисей	723
Определение содержания нативного госсипола	724
XV. Радиоизотопные методы анализа	726
Радиоактивные индикаторы	726
Физические основы метода радиоактивных индикаторов	727
Радиоактивные превращения	727
Активность радиоактивных препаратов, закон радиоактивного распада	728
Свойства радиоактивных излучений и противорадиационная защита	730
Регистрация ядерных излучений	734
Счетчики ядерных излучений	734
Радиометрические приборы	737
Измерение активности препаратов	740
Методы измерения	740
Методика проведения эксперимента с радиоактивными индикаторами	743
Выбор изотопа	744

Приготовление радиоактивных индикаторов и введение их в исследуемые системы	745
Отбор проб	746
Приготовление препаратов для проведения измерений	747
Применение метода радиоактивных индикаторов	749
Определение механизма реакции	749
Количественное определение методом изотопного разведения	751
Радиохроматография	752
Радиометрическое титрование	753
Радиометрический метод определения полного числа жиров	755
Оценка моющей способности детергентов	756
Исследование моющей способности детергентов по методу измельченной ткани	756
Исследование моющей способности детергентов для мытья металлической молочной тары	756
Радиоактивационный анализ	757

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ОБЩИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЖИРОВ И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ ВЕЩЕСТВ

I. Отбор проб масел и жиров	763
Отбор проб при контроле производства	763
Отбор проб из трубопроводов	763
Отбор проб из малых емкостей (вертикально расположенных цилиндров, прямоугольных коробок)	767
Отбор проб из маслохранилищ (вертикальных цилиндрических баков)	768
Отбор проб при отгрузке с завода или при приемке	769
Отбор проб из мелкой тары (бочки, барабаны)	769
Отбор проб из крупной тары (цистерны, танки наливных судов)	770
II. Методы идентификации отдельных видов жиров	776
Идентификация жиров по температуре помутнения их растворов	778
Идентификация жиров по содержанию в них сквалена	780
Идентификация масел крестоцветных (рапсового, горчичного, рыжикового и др.)	780
Обнаружение серы в маслах крестоцветных	781
Определение эруковой кислоты в маслах крестоцветных	781
Проба на горчичное масло	782
Идентификация рыбьих жиров и жиров морских животных	783
Проба на полиненасыщенные жирные кислоты	783
Проба на рыбы жиры и жиры морских животных	784
Проба на гидрированные рыбы жиры и гидрированные жиры морских животных	784
Идентификация жиров, содержащих лауриновую кислоту	785
Проба на хлопковое масло	786
Проба на тунговое масло	787
Химические методы	787
Рефрактометрический метод	787
Проба на касторовое масло и его чистоту	788
Проба на арахисовое масло	789
Проба на присутствие чайного масла в оливковом масле	790
Проба на абрикосовое, персиковое и миндальное масла	791
Идентификация жиров, содержащих сезамол и его производные	792
Проба на кунжутное масло с оксиметилфурфуролом	792
Проба на кунжутное масло с фурфуролом	793
Проба на присутствие кунжутного масла в маргарине	793

	Стр.
Проба на чистоту масла какао	794
Обнаружение сопряженных этиленовых связей в жирных кислотах жиров и масел	796
III. Методы определения посторонних веществ в маслах и жирах	799
Определение прозрачности жидких масел	799
Определение отстоя	799
Определение отстоя весовым методом	799
Определение отстоя объемным методом	801
Определение отстоя ацетоновым объемным методом	802
Определение содержания общей золы	802
Определение влаги	804
Определение влаги и летучих веществ	804
Определение влаги по методу Фишера	805
Определение влаги по методу Дина и Старка	810
Определение влаги интерферометрическим и рефрактометрическим методами	811
Определение содержания бензина и других летучих веществ в экстракционных маслах	813
IV. Методы определения сопутствующих жирам веществ	815
Определение содержания неомыляемых веществ	815
Определение содержания неомыляемых веществ с применением петролейного эфира	815
Определение содержания неомыляемых веществ методом экстракции сухих бариевых мыл	818
Определение содержания неомыляемых веществ в жирах морских животных и рыб	818
Определение содержания неомыляемых веществ в микробных жирах	819
Определение содержания стеролов	820
Определение общего содержания токоферолов (витамина Е) колориметрическим методом	822
Определение каротиноидов и хлорофилла	827
Определение содержания восков и воскоподобных веществ	827
Определение углеводов (сквалена)	829
Определение госсипола и его производных	830
Определение госсипола анилиновым методом	833
Определение госсипола параанилидиновым методом	834
Определение госсипола методом восстановления фелинговой жидкости	837
Определение госсипола методом титрования фелинговой жидкости	837
Качественная реакция на нативный и измененный госсипол	841
Определение суммарного содержания госсипола и его производных колориметрическим методом	841
Определение фосфорсодержащих веществ	843
Химические методы	844
Колориметрические методы	849
Определение содержания гидратируемых фосфорсодержащих веществ	857
Определение гидратируемых веществ с применением центрифугирования	857
Определение гидратируемых веществ с применением фильтрации	858
V. Методы определения важнейших физических и химических показателей жиров и масел	861
Определение физических показателей	861
Определение плотности	861

Определение плотности (удельного веса) при помощи инклинметров	863
Определение плотности (удельного веса) при помощи гидростатических весов	864
Определение плотности (удельного веса) при помощи ареометра	868
Определение вязкости	868
Определение вязкости в вискозиметре Гепплера	873
Определение вязкости в вискозиметре Энглера	877
Определение температуры вспышки и температуры воспламенения масла	879
Определение температуры вспышки в приборе Мартенса-Пенского	881
Определение температуры вспышки в открытом тигле Бренкена	886
Определение температуры воспламенения	887
Определение химических показателей	887
Определение кислотного числа	887
Определение кислотного числа светлых масел	890
Определение кислотного числа темных масел индикаторным методом (нерафинированных хлопковых масел и др.)	890
Определение кислотного числа темных масел методом потенциометрического титрования	891
Определение кислотного числа соевым методом	893
Определение числа нейтрализации жирных кислот	894
Определение числа омыления	896
Определение эфирного числа	899
Определение чисел Рейхерта-Мейссля и Поленске	899
Определение числа Рейхерта-Мейссля	900
Определение числа Поленске	902
Определение йодного числа	902
Определение йодного числа по методу Гюбля	905
Определение йодного числа по методу Гануса	906
Определение йодного числа по методу Кауфмана	907
Определение йодного числа по методу Вийса	909
Определение йодного числа по методу Маргошеса	909
Определение йодного числа по методу Розенмунда-Кунгена	911
Определение йодного числа ускоренным методом Генриновича	911
Определение йодного числа рефрактометрическим методом	912
Определение общей ненасыщенности	913
Определение роданового числа	915
Определение гексабромного, полибромного и тетрабромного чисел	919
Определение гексабромного числа и содержания линоленовой кислоты по гексабромному числу	920
Определение тетрабромного и полибромного чисел	922
Определение дисинового числа	924
Определение диенового числа с применением малеинового ангидрида и нагревания реакционной смеси в ампулах	926
Определение дисинового числа с применением малеинового ангидрида и нагревания реакционной смеси в колбе с обратным холодильником	927
Определение ацильного и гидроксильного чисел	929
Определение ацильного числа	930
Определение гидроксильного числа (по Верлею)	932
Ускоренный метод определения гидроксильных чисел жиров и спиртов	934

	Стр.
VI. Методы определения структурных элементов жиров и масел	937
Определение общего содержания летучих и нерастворимых в воде жирных кислот	937
Определение содержания насыщенных жирных кислот	938
Определение жирнокислотного состава	942
Определение содержания глицерина	943
Определение связанного глицерина по эфирному числу жиров и масел	944
Определение глицерина с помощью периодной кислоты	944
Определение свободного глицерина	944
Определение общего глицерина (свободного и связанного)	945
VII. Методы определения глицеридного состава жиров и масел	947
Определение группового состава	947
Метод Гильдича	947
Метод Карта	951
Определение содержания отдельных глицеридов	956
Определение активности липазы	962

ЧАСТЬ ПЯТАЯ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ ЖИРОВ И МАСЕЛ, СТОЙКОСТИ ИХ К ОКИСЛЕНИЮ И СОДЕРЖАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ

I. Окисление жиров и масел атмосферным кислородом (самоокисление) и торможение окислительных процессов	967
II. Методы определения степени окисленности жиров и масел	988
Определение перекисей	992
Метод с применением настаивания	993
Метод с применением кратковременного нагрева	993
Метод с применением деаэрации реакционной смеси	994
Определение карбонильных соединений	994
Метод с применением 2-тиобарбитуровой кислоты	994
Метод с применением бензидина	997
Метод с применением фтороглюцина (реакция Крейса)	998
Определение α -дикарбонильных соединений	1000
Определение присутствия кетонов, перегоняющихся с водяным паром	1001
Определение содержания эпоксидов (эпоксидного или оксиранового кислорода)	1002
Метод прямого определения с применением бромистого водорода	1002
Метод косвенного определения с применением хлористого водорода	1004
Аргентометрический метод	1005
Определение суммарного содержания продуктов окисления, нерастворимых в петролейном эфире	1007
Определение продуктов полимеризации карбамидным методом	1008
Определение содержания кислорода окисленных продуктов различных типов	1009
Определение продуктов окисления масла, содержащегося в семенах	1011
Определение перекисного числа	1012
Определение кислотного числа	1012
Определение оксиранового кислорода	1012
Определение навески масла	1012

	Стр.
III. Методы определения стойкости жиров и масел к окислению	1014
Метод активного кислорода	1015
Определение стабильности жира с применением одной ячейки для продувания воздуха через слой масла	1016
Определение стабильности жира в специальном многоячеечном аппарате	1018
Ускоренное определение стойкости жиров и масел путем нагревания их в термостате в стандартных условиях	1021
Определение индукционного периода	1021
Определение приращения перекисного числа в единицу времени	1021
Ускоренное определение стойкости жиров и масел путем выдерживания их при комнатной температуре в стандартных условиях	1022
IV. Методы определения содержания в жирах и маслах синтетических антиокислителей и консервантов	1023
Определение степени чистоты синтетических антиокислителей и состава их смесей спектрофотометрическим методом	1026
Качественное определение синтетических антиокислителей в жирах и маслах	1030
Определение галлатов	1030
Определение бутилоксианизола (БОА)	1031
Определение бутилокситолуола (БОТ)	1032
Количественное определение синтетических антиокислителей в жирах и маслах	1032
Определение галлатов	1032
Определение бутилоксианизола (БОА)	1034
Определение бутилокситолуола (БОТ)	1035
Количественное определение в жирах и маслах синтетических антиокислителей при совместном их присутствии	1037
Определение синтетических антиокислителей в присутствии аскорбиновой кислоты	1037
Определение галлатов и бутилоксианизола при совместном их присутствии	1038
Определение бутилокситолуола в присутствии бутилоксианизола или галлатов	1039
Анализ некоторых консервантов и методы определения содержания их в жирах	1040
Анализ бензоата натрия	1040
Определение содержания бензоата натрия в маргарине	1041

Руководство по методам исследования,
технохимическому контролю и учету производства
в масло-жировой промышленности

Том I

Книга вторая

Редакторы: Л. Л. Лялина, С. Т. Саникидзе,
С. С. Шнеур

Технический редактор Г. Г. Ручкина

Графическое оформление — Е. Ф. Антоновой

Корректоры: Л. П. Барханова, Н. А. Зинченко

М-51256.

Сдано в набор 14/II 1966 г.

Подписано к печати 15/XII 1967 г. Зак. 74. Тир. 4000.

Объем 29,18 п. л. Уч-изд. 34,65 л. Цена 2 р. 30 к.

Тип. ВНИИЖа, Ленинград, М-7, ул. Черняховского, 10

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
600	Табл., 4 сн.	5461	5468
661	Формула сн.	$\vartheta = \frac{2\vartheta_0 + \frac{V_{сч}}{V_d}}{2}$	$\vartheta = \frac{2\vartheta_0 + 1 \frac{V_{сч}}{V_d}}{2}$
729	3 св.	$\frac{-0,693 t}{T} = k$ мккюри	$\frac{0,693 t}{T} = k$ мкюри
745 и 755			
900	18 сн.	числа глицерина	чистого глицерина
934	5 св.	титруют из микробюретки 0,2 или 0,5 н.	титруют 0,2 или 0,5 н.
973	1 св.	$\rightarrow R_1 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - CH - R_2$	$\rightarrow R_1 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - \dot{C}H - R_2$
1034	Формула (9)	$x = \frac{(0,6 D_{276} - D_{300}) V}{(0,6 E_{276}^{\Gamma} - E_{300}^{\Gamma}) P}$	$x = \frac{(0,6 D_{276} - D_{300}) V}{(0,6 E_{276}^{\Gamma} - E_{300}^{\Gamma}) Pd}$
1035	Формула (11)	$y = \frac{(0,8 D_{290} - D_{276}) V}{P(0,8 E_{290}^{BOA} - E_{276}^{BOA})}$	$y = \frac{(0,8 D_{290} - D_{276}) V}{Pd(0,8 E_{290}^{BOA} - E_{276}^{BOA})}$
1042	п. 4	191	1951

